MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT
ET DU CADRE DE VIE
MINISTÈRE DES TRANSPORTS

LABORATOIRE CENTRAL
DES PONTS ET CHAUSSÉES

ISSN 0085-2643

Rapport de recherche LPC N° 88

Méthodes de contrôle de la pollution des eaux
Les pesticides et leur détermination dans les eaux de surface

Synthèse bibliographique

J. LAMATHE
G. MAIRE
Ch. MAGURNO

Septembre 1979

Méthodes de contrôle de la pollution des eaux
Les pesticides et leur détermination dans les eaux de surface

Synthèse bibliographique

J. LAMATHE
Chargée de mission au Service de chimie
Laboratoire central des Ponts et Chaussées

G. MAIRE
Chef de la Section Chimie des matériaux et Pollution des eaux
Laboratoire régional de Blois

Ch. MAGURNO*
Chef de la Section Chimie minérale - Environnement
Laboratoire régional d'Aix-en-Provence

*avec la collaboration de L. LAZZERI,
adjoint au chef de la Section au moment de la rédaction.

Action de recherche pluriannuelle (AR) : 63
- *Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

Fiche d'action élémentaire de recherche (FAER) : 63 13 5/6 :
- *Mise au point de méthodes pour le contrôle de la pollution des eaux.*

Janine LAMATHE
née le 7 septembre 1927

Entrée au LCPC en 1946
Chargée de mission au Service de chimie

Guy MAIRE
né le 3 mai 1949

Entré au Laboratoire régional de Blois en 1975
Chef de la Section : Chimie des matériaux et Pollution des eaux

Charles MAGURNO
né le 13 janvier 1922

Entré au Laboratoire régional d'Aix-en-Provence en 1964
Chef de la Section : Chimie minérale - Environnement

Ce document est propriété de l'Administration et ne peut être reproduit,
même partiellement, sans l'autorisation du Directeur du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

© 1979 - LCPC

Sommaire

Résumé 4

Présentation par I.A. Voïnovitch 5

Introduction 6

Chapitre 1 — Définition des pesticides 7

Chapitre 2 — Historique 8

Chapitre 3 — Les pesticides et l'environnement 10

3.1. Mise en œuvre 10
3.2. Influence du conditionnement sur la pollution des eaux 10
3.3. Le transfert et le devenir des pesticides dans l'eau 11

Chapitre 4 — Toxicité 22

4.1. Organochlorés 22
4.2. Organophosphorés 23
4.3. Législation française 24

Chapitre 5 — Méthodes de dosage des pesticides dans les eaux 26

5.1. Généralités 26
5.2. Prétraitement des échantillons 26
5.3. Moyens de détection, d'identification et de dosage 30

Chapitre 6 — Conclusions 36

Chapitre 7 — Monographie des pesticides organochlorés 38

7.1. Insecticides 38
7.2. Herbicides 40
7.3. Produits divers 41

Chapitre 8 — Monographie des pesticides organophosphorés 42

8.1. Insecticides et acaricides 42
8.2. Nématocides 47
8.3. Fongicides 47
8.4. Herbicides et régulateurs de croissance des plantes 48

Références bibliographiques 49

Résumé en anglais, allemand, espagnol et russe 52

MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT ET DU CADRE DE VIE - MINISTERE DES TRANSPORTS
LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET CHAUSSÉES
58, boulevard Lefebvre — 75732 PARIS CEDEX 15
Tel. : (1) 532-31-79 — Télex : LCPARI 200361 F
Septembre 1979

résumé

Nos lecteurs étrangers trouveront ce résumé traduit en anglais, allemand, espagnol et russe en fin de rapport.
Our readers will find this abstract at the end of the report.
Unsere Leser finden diese Zusammenfassung am Ende des Berichtes.
Nuestros lectores hallaràn este resumen al final del informe.
Русский текст аннотации помещен в конце отчета.

Ce travail de synthèse, basé sur une étude bibliographique approfondie, décrit le cycle d'évolution des principaux pesticides, organochlorés et organophosphorés, dans l'environnement : mise en oeuvre, transfert dans l'eau, stabilité chimique, élimination naturelle par biodégradation et adsorption par les sols, la flore et la faune et examine les moyens analytiques mis en oeuvre pour la détection et le dosage de ces molécules.

La toxicité de ces produits phytosanitaires y est également abordée, de même que la législation qui en découle. C'est ainsi que les pesticides organochlorés (DDT, Aldrine, etc.) du fait de leur longue persistance dans l'environnement et leur bioaccumulation dans les chaînes alimentaires ont été progressivements interdits et remplacés par des produits plus rapidement dégradables tels que les organophosphorés.

La méthodologie pour le contrôle de la pollution des eaux par les pesticides organochlorés et organophosphorés est ensuite indiquée. Le dosage des pesticides présente de grandes difficultés en raison des teneurs très faibles rencontrées (quelques dizaines de nanogrammes par litre d'eau) et de la présence simultanée de ces produits et de leurs produits de dégradation.

La chromatographie en phase gazeuse est la technique la plus utilisée. Malgré l'apparition de nouveaux détecteurs qui ont augmenté considérablement sa sensibilité, elle nécessite une phase d'extraction et de purification qui doit être réalisée en prenant des précautions draconiennes afin d'éviter toutes pollution, perte ou altération des pesticides dans l'extrait. Le prétraitement des échantillons, les précautions à prendre ainsi que les moyens de détection, d'identification et de dosage sont décrits.

Enfin, une monographie des principaux pesticides organochlorés et organophosphorés est donnée.

Mots clés : Rapport de recherche - pollution - bibliographie - synthèse (exposé) eau - environnement - surface - adsorption - absorption-toxicité - dosage (chim) chromatographie - /pesticide - organochloré - organophosphoré - biodégradation - chromatographie en phase gazeuse.

PRÉSENTATION

I. A. VOINOVITCH

Chef du Service de Chimie
Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

Dans le cadre de notre activité analytique, nous avons suivi les articles "Review" de W. Thornberg, qui publiait à partir de 1969, tous les deux ans, dans Analytical Chemistry des synthèses sur les méthodes de dosage des pesticides, étayées par une bibliographie exhaustive. De ce fait, lorsqu'en 1975, par décision ministérielle, le dosage des pesticides organochlorés a été rendu obligatoire pour l'inventaire du degré de pollution des eaux de surface, nous avons pu faire le point sur ce problème et en 1978 quand, au niveau national, puis à celui de la Communauté Européenne, les dosages des pesticides organochlorés et organophosphorés ont été rendus obligatoires, nous étions déjà en possession d'une large bibliographie bien sélectionnée sur ce sujet, préparée respectivement par les Laboratoires régionaux d'Aix-en-Provence et de Blois. La synthèse de ces documents, réalisée par le service de chimie, fait l'objet du présent rapport. De très nombreux ouvrages et publications existent sur cette question, essentiellement en langue anglaise, mais peu de synthèses ont été rédigées en français, raison qui nous a incités à publier les données que nous avions réunies.

A la lumière des travaux examinés on se rend compte qu'il ne s'agit point de simples analyses de faibles quantités de matière, mais en fait de l'ultra-micro analyse, puisque on est dans le domaine des nanogrammes et même dans celui des picogrammes, soit de 10^{-9} à 10^{-12} g/ℓ.

Si au niveau médical, on admet volontiers la nécessité d'opérer dans un milieu stérile pour des raisons, maintenant évidentes, de non contamination, il n'en est pas de même au niveau analytique où cette notion de non contamination des locaux dans lesquels on effectue les dosages d'ultra-traces n'est pas encore suffisamment répandue.

Ce rapport met bien en évidence cet aspect des choses et relate les précautions à prendre ainsi que les méthodes ultrafines que l'on doit mettre en oeuvre pour aboutir à des résultats significatifs tant sur le plan de l'identification des pesticides que sur celui de leurs dosages. Ces techniques sont forcément longues et délicates. Elles requièrent un personnel très qualifié, des équipements de valeurs et des réactifs ultra purs. Il est évident que les coûts de ces analyses ne peuvent être comparés à ceux des analyses classiques.

Il est illusoire de faire de telles analyses si toutes les conditions requises ne sont pas réunies pour leur exécution. Ce travail bibliographique relate ces difficultés et indique les moyens de mise en oeuvre pour conduire à bon terme le dosage des traces de pesticides dans les eaux.

INTRODUCTION

L'emploi de quantités de plus en plus importantes de produits phytosanitaires, tout particulièrement en agriculture, a amené de nombreux chercheurs et de nombreux responsables de la gestion de la qualité de l'environnement à se poser des questions sur l'impact que ces produits pouvaient avoir sur la qualité des eaux et spécialement des eaux de surface.

Une étude récente, publiée par le Cabinet international d'études de marché Frost et Sullivan*, sur le marché européen des pesticides indique que celui-ci était de 1,6 milliard de dollars en 1975 (prix à la production). La France est le troisième pays consommateur de pesticides au monde avec un chiffre d'affaires, en 1975, réparti de la façon suivante :

		millions de francs
- Agriculture		2 500
dont :		
herbicides	44,5 %	1 112,5
fongicides	24,3 %	607,5
insecticides	22,7 %	567,5
rodenticides et divers	8,5 %	212,5
- Préparations à base de soufre		300
- Secteur industriel		50
- Secteur public (armée, municipalités, ...)		50
- Consommation ménagère		10

Ces chiffres montrent l'importance des problèmes liés à l'utilisation des pesticides car si leur utilité ne paraît pas contestable, il n'en reste pas moins que ceux-ci, par leur fonction et leur nature, présentent certains dangers qui sont à rapprocher de ceux découlant de l'emploi de produits médicamenteux. En effet, il faut retenir que certains d'entre eux sont toxiques pour les vertébrés supérieurs et sont, de ce fait, classés dans les tableaux A "Substances toxiques" et C "Substances dangereuses" par la législation française.

Les premiers pesticides de synthèse utilisés furent les pesticides organochlorés (DDT). Mais, du fait de la préoccupation sans cesse croissante de la préservation du milieu naturel, cette catégorie de pesticides, à longue persistance et à effets secondaires initialement insoupçonnés : par exemple, bioaccumulation dans les graisses des animaux, est de plus en plus remplacée par des produits plus spécifiques ayant de manière générale un impact moindre sur le milieu naturel. Les pesticides organophosphorés entrent dans cette catégorie de produits.

La fiche d'action de recherche élémentaire (AER 1-63-13-5/6) avait pour objectif initial de faire le point sur les méthodes d'analyses des pesticides organochlorés et organophosphorés. Mais, avant d'aborder la partie purement analytique, il nous a semblé indispensable de regrouper dans une bibliographie le cycle d'évolution dans l'emploi de ces composés, en commençant par les besoins qui les avaient fait naître, jusqu'aux problèmes qui imposent maintenant leur identification et leur dosage.

Il en est résulté une synthèse bibliographique sur ces types de produits qui permet de saisir les éléments essentiels des divers aspects tant en ce qui concerne leur devenir dans les eaux de surface que leur identification et leur dosage.

---

* Extrait publié dans "L'Actualité Chimique", septembre 1977, p. 59

CHAPITRE 1

DÉFINITION DES PESTICIDES

Les définitions des pesticides sont nombreuses, nous retiendrons celle de Colas |22| qui est satisfaisante par sa généralité :

"On appelle pesticide, toute substance naturelle ou synthétique, qu'elle soit ou non mélangée à d'autres produits (support, adjuvant, tensio-actifs) utilisée :

- *dans la lutte contre les vecteurs des maladies humaines et animales, à l'exclusion des médicaments,*
- *pour la lutte contre les ennemis des plantes et des récoltes,*
- *pour la protection des matériaux et produits stockés ou mis en oeuvre".*

Devant le nombre considérable de pesticides, il est apparu, très tôt, la nécessité d'une classification. Les producteurs et les utilisateurs de pesticides classent ceux-ci d'après leur fonction :

- les insecticides,
- les fongicides (substances propres à détruire les champignons parasites),
- les rodenticides (substances propres à détruire les rongeurs) avec comme sous-classes les raticides,
- les nématocides (produits de lutte contre les nématodes : vers, ténias, oxyures, ascenis),
- les mollusquicides,
- les acaricides (produits de lutte contre les acariens : araignées, aoûtats, tiques, etc ....),
- les herbicides,
- les bactéricides.

Pour leur part, les chimistes, et particulièrement les analystes préfèrent classer les pesticides d'après leurs propriétés chimiques et leurs origines.

On trouve ainsi :

1 - Les pesticides d'origine naturelle :

. Origine végétale : roténone - nicotine - pyrèthre ....

. Origine minérale : arsenic - soufre - cuivre ....

Ces produits sont maintenant peu employés.

2 - Les pesticides organiques de synthèse :

Ils représentent maintenant la quasi-totalité du marché. On distingue :

. les organo-chlorés : qui constituent le plus gros tonnage et sont essentiellement des insecticides.

. les organo-phosphorés : qui viennent ensuite, sont également principalement des insecticides,

. les herbicides phénoxyalcanoïques.

Enfin, divers groupes comme les triazines, les dérivés de l'urée, les carbamates, les organo-azotés, dont les emplois recouvrent toutes les gammes de pesticides.

CHAPITRE 2

HISTORIQUE

Selon M.J. Brachet |14| l'emploi de produits chimiques contre les nuisances (insectes nuisibles, champignons) remonte à l'Antiquité. Ainsi, Homère parle déjà de l'action du soufre et le pyrèthre aurait été, selon certains, utilisé au début de l'Ere chrétienne.

C'est au cours de la période de croissance démographique et de développement urbain que les produits destinés à protéger l'agriculture ont pris leur essor du fait de la nécessité de créer des stocks de denrées alimentaires et de biens de consommation et d'assurer leur protection contre les agents nuisibles (destruction par les insectes, les rongeurs, contamination).

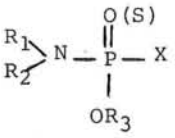
L'apparition de nouvelles nuisances, liées au développement des transports et en particulier au trafic d'Outre-Mer a favorisé l'utilisation de produits nouveaux.

Ce sont les destructions dues au doryphore en 1867 qui ont entraîné le développement et la mise au point des produits arsenicaux. Au cours de cette même période, l'utilisation de produits chimiques en agriculture contre les agents nuisibles commença à devenir une pratique courante. Les produits employés étaient essentiellement des produits minéraux. A côté de l'arsenic apparurent le soufre et le cuivre (bouillie cuprique) pour le traitement de la vigne alors que l'on recourt déjà à l'action du sulfure de carbone que l'on retrouvera plus tard avec les thiocarbamates. De 1918 à 1939 on a utilisé dans les traitements des plantes les colorants nitrés, les fongicides mercuriels, le pétrole, les bouillies sulfocalciques.

La période allant de la deuxième guerre mondiale jusqu'à 1960 marque le développement pratique des pesticides de synthèse, tels le nitrotétracarbazole pour la viticulture ou le D.D.T. (Dichlorodiphényltrichloréthane). C'est en fait la période qui voit l'éclosion et la mise en oeuvre intensive des organochlorés et des thiophosphorés. A côté du D.D.T., on trouve le Chlordane, l'H.C.H. (hexachlorocyclohexane), l'Aldrine (H.H.D.N) et les herbicides : 2.4.D (Acide 2,4 dichlorophenoxyacétique), 2.4.5.T (Acide 2, 4, 5 trichlorophenoxyacétique), M.C.P.A. (Acide 2 - méthyl-4-chlorophenoxyacétique), ainsi que le Parathion, le Malathion, le Dichlorvos, sans oublier le groupe des carbamates : Maneb, Zineb, Sevin, etc ....

De 1960 à 1970, on observe, parallèlement à l'usage des pesticides, la mise en évidence de leurs inconvénients. Pendant la même période la recherche s'oriente vers d'autres formes de lutte. A partir de 1970, on assiste en agriculture à la régression des pesticides de type organochloré, en particulier (H.C.H., D.D.T., Cyclodiene) remplacés progressivement par les organophosphorés et au développement des méthodes biologiques (coccinelle bacillus thurigieusis).

Les effets physiologiques anormaux provoqués par les composés organo-phosphorés furent observés pour la première fois avec le dialkyl phosphorofluoridate par Lange et Krueger en 1932 qui proposaient déjà à cette époque d'utiliser ce genre de produit comme pesticides. Durant la seconde guerre mondiale, Saunders en Angleterre et Schrader en Allemagne travaillèrent sur les composés phosphorés toxiques. Schrader découvrit ainsi que ceux répondant à la formule générale ci-après avaient des propriétés d'insecticides de contact



R_1, R_2, R_3 représentant un groupe alkyle et X un groupe organique ou minéral du type Cl, F, SCN ou $CH_3CO_2^-$.

Ce fût le point de départ véritable de l'utilisation des organo-phosphorés comme pesticides. Depuis, celle-ci s'est étendue et diversifiée. C'est ainsi qu'actuellement on trouve, employés couramment, des produits à caractère spécifiquement insecticide, acaricide, nématocide, fongicide, herbicide, régulateur de croissance des plantes et rodenticide.

Il est à noter qu'en raison de leur grande efficacité, de leur faible persistance et de leur haute spécificité, les organo-phosphorés sont maintenant largement utilisés dans le monde : en 1976 on évaluait le nombre de composés à 140 et leur tonnage d'utilisation à plus de 60 000 tonnes par an rien que pour les USA |32|.

CHAPITRE 3

LES PESTICIDES ET L'ENVIRONNEMENT

3.1 MISE EN OEUVRE

La dose de produits anti-parasitaires mise en oeuvre varie en fonction d'un nombre important de facteurs parmi lesquels on peut citer : l'activité du produit, sa sélectivité, le type de culture et sa phase d'évolution. On obtient ainsi des fourchettes comprises entre quelques centaines de grammes et des kilogrammes de matières actives par hectare.

Le traitement d'une espèce peut être unique, à un certain état de croissance, ou intermittent. Dans ce dernier cas, le traitement peut se situer en pré-semis, en pré-plantation, en pré-émergence ou en post-émergence. Une application étalée sur ces différents stades d'évolution peut donc accroître la concentration au sol de produits actifs, identiques ou différents, mis en oeuvre. Par ailleurs, un même traitement peut être répété au cours d'une année en fonction des saisons ou des variations climatiques : par exemple dans le traitement des arbres fruitiers ou des vignobles.

Le mode d'application des herbicides est lié presque uniquement au conditionnement des produits employés : poudres solubles ou mouillables, liquides, émulsions, granulés ou poudres.

Parmi les moyens utilisés on trouve : les pulvérisateurs qui peuvent être de différents types, les poudreuses, les moyens aériens (avions, hélicoptères) dont l'emploi est subordonné à certaines règles de mise en oeuvre (cf. Chapitre Législation, Arrêté du 25 février 1975).

Comme le conditionnement dépend du traitement à effectuer, on réserve, en général, la pulvérisation des poudres et des liquides pour les parties aériennes des plantes, alors que l'épandage reste utilisé pour les sols.

3.2 INFLUENCE DU CONDITIONNEMENT SUR LA POLLUTION DES EAUX

L'influence des effets des pesticides sur la contamination des eaux, liés aux moyens d'application, paraît impossible à étudier entièrement compte tenu de la variabilité et du nombre de facteurs qui sont susceptibles d'intervenir au cours d'un traitement : nature des cultures, type d'exploitation, quantités mises en oeuvre, zone d'utilisation, conditions pédologiques. A ces facteurs viennent s'ajouter l'évolution des produits mis en oeuvre et l'apparition de nouveaux agents actifs. Si une telle étude ne peut donc être envisagée, on peut, par contre, esquisser un tableau simplifié portant sur l'influence même du conditionnement.

La présence des pesticides dans les eaux de surface peut résulter de nombreux facteurs qui peuvent être séparés en trois grandes classes :

1 - L'introduction directe ou volontaire.

2 - L'introduction indirecte.

3 - Le déversement accidentel.

- L'introduction directe de produits anti-parasitaires découle de la nécessité d'éliminer du milieu des éléments gênants à des titres divers : traitement des rizières, désherbages des berges, ou campagnes de démousticage ....

- L'introduction indirecte résulte :

. du transfert par entrainement, des produits répandus sur le sol ou sur les plantes par les eaux de ruissellement. D'après Hindin et Bennet |44| l'action de l'érosion des sols serait très importante,

. de l'apport par les eaux usées, les drains, les eaux de traitement de certaines industries (papier, laine), etc ....

- Le déversement accidentel, dans une eau, de produits anti-parasitaires se traduit par un accroissement brutal, en un point donné, de la concentration de ceux-ci dans le milieu avec, pour conséquence, la contamination rapide d'un certain nombre d'espèces végétales et animales : en 1969, la chute d'un bidon d'Endosulfan dans le Rhin causa des dommages très graves à la faune aquatique et entraina la destruction spectaculaire de 4 à 5 000 tonnes de poissons.

A l'exception des cas limites, comme celui qui précède, l'arrivée accidentelle de produits de traitement agricole reste avant tout fonction du conditionnement et des moyens de mise en oeuvre.

En les classant par risque de contamination croissant on trouve les types de conditionnement suivants :

- Les granulés : utilisés presque exclusivement comme insecticides dans les sols; répandus dans les sillons, ils sont difficilement déplaçables; seules les eaux de ruissellement peuvent entrainer la matière active extractible.

- Les poudres mouillables, les émulsions, les solutions destinées aux parties aériennes des plantes qui sont dispersées sur des surfaces importantes à l'aide de dispositifs de pulvérisation : la dimension des gouttelettes et des particules favorise leur déplacement dans l'espace par les vents et ce d'autant plus que le régime de ces derniers est plus important.

- Les poudres pour poudrage : elles sont le plus facilement entrainables par les courants aériens jusqu'à des distances quelquefois importantes; par ailleurs leur adhésivité est bien moindre que celle des poudres mouillables.

Un exemple type de leur déplacement est donné par Cohen et Pinkerton |20| qui rapportent le cas d'un nuage de poussière rouge précipité par la pluie, dont l'origine se situait à plus de 200 km de distance du point de chute, dans lequel l'analyse chimique mettait en évidence les produits suivants :

	mg/kg
- D.D.T.	0,6
- Chlordane	0,5
- D.D.E.	0,2
- Ronnel	0,2
- Heptachlor	0,04
- 2.4.5.T	0,04
- Dieldrine	0,03

On peut donc constater que si l'influence de l'appareillage nécessaire aux applications est par elle-même importante, elle reste difficilement dissociable de celle du conditionnement lui-même. De la même façon, le mode d'emploi et les doses d'utilisation des produits sont fixés en fonction des recherches toxicologiques effectuées sur ceux-ci et tout produit nouveau apparaîssant sur le marché doit faire l'objet d'une homologation délivrée selon ces critères.

3.3 LE TRANSFERT ET LE DEVENIR DES PESTICIDES DANS L'EAU

Le transfert et le devenir des pesticides dans le milieu naturel et plus particulièrement dans l'environnement aquatique sont des domaines très étudiés tout particulièrement aux Etats-Unis.

La plupart des généralités sur ce sujet sont tirées de deux ouvrages de synthèse : *"Pesticides in Aquatic Environments"* |47| et *"Fate of Organic Pesticides in the Aquatic Environment"* |33|.

Selon Duke |26|, le transport et le devenir des pesticides dans le milieu aquatique est influencé par au moins trois principaux facteurs : la concentration, la dilution et la dégradation.

Le mécanisme de la concentration est surtout une accumulation dans un composant spécifique de l'environnement. La bioconcentration, par exemple, survient quand la plante ou l'animal accumule un pesticide à une concentration supérieure à celle de l'eau dans laquelle il vit; ceci peut se faire directement (eau → organisme) ou indirectement (organisme → organisme) tout le long d'un chemin trophique.

Une bonne illustration de ce cas peut être prise dans le traitement du lac Big Bear (U.S.A.) par du Toxaphène à 0,2 mg/l, pour combattre les moustiques. A titre indicatif et suite à ce traitement, le Toxaphène a été trouvé à raison de 73 mg/kg dans le plancton et 200 mg/kg chez les poissons du lac concerné.

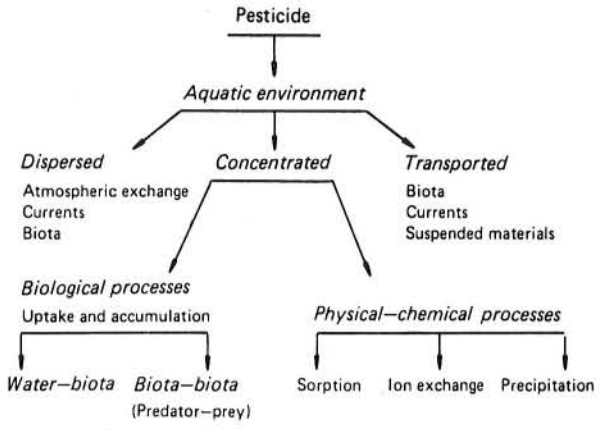
Une autre voie pour la concentration consiste en des processus biogéochimiques : adsorption sur les matières en suspension, puis dépôt. Les sédiments deviennent ainsi pour l'environnement un *"réservoir à pesticides"*. A ce niveau, Duke signale que ce genre d'accumulation dans les sédiments est loin d'être homogène et qu'il convient de définir des *"zones critiques d'accumulation"* (par exemple dans les estuaires, au point de rencontre entre eaux douces et eaux salées).

Les mécanismes de la dilution sont tout d'abord gouvernés par la solubilité, puis, par la possibilité d'échange avec l'atmosphère (tension de vapeur). Toujours selon le même auteur, les dispersions des produits par le déplacement des organismes concentrateurs et par le transport des matières en suspension sont des facteurs importants.

Enfin, les pesticides sont dégradés et transformés par des réactions photochimiques, chimiques et biologiques et, le plus souvent, par une combinaison des trois. Cet auteur signale en outre que les produits de décomposition (métabolites) peuvent être plus ou moins toxiques pour l'environnement, ce qui oblige à connaître les voies et les produits possibles de dégradation afin de prévoir l'impact du déversement de tel ou tel pesticide dans le milieu aquatique.

Le schéma (fig. 1) résume le mouvement des pesticides dans un environnement aquatique.

Figure 1 : tirée de
"Pesticides in Aquatic Environment" |47|



biota : organisme vivant, faune et flore.

uptake : absorption.

sorption : désigne parfois l'ensemble de l'absorption et de l'adsorption.

Le tableau 1 permet une comparaison des dangers des produits sur le milieu aquatique pour plusieurs classes de pesticides et plus particulièrement entre les organochlorés et les organophosphorés.

Tableau 1

Caractéristiques des pesticides causant des dangers pour les milieux aquatiques |27|

	CHARACTERISTIC	INSECTICIDES			
		ORGANOCHLORINES	ORGANOPHOSPHATES	CARBAMATES	HERBICIDES
1.	HIGH TOXICITY TO AQUATIC FAUNA	+ + +	+ +	+ +	+
2.	SOLUBILITY	-	+	+	+ + +
3.	POTENTIAL FOR UPTAKE & BIOCONCENTRATION	+ + +	+	+	+ +
4.	PERSISTENCE IN AQUATIC SYSTEMS	+ + +	+	+	+ +
5.	HEAVY USAGE ON OR CLOSE TO WATER	+ + +	+ + +	+ +	+ + +

La liste des produits testés est donnée dans le Tableau 2.

On voit que si les organochlorés et les organophosphorés ont une toxicité a peu près équivalente, les organochlorés ont une solubilité beaucoup plus faible et une aptitude à la bioconcentration ainsi qu'une persistance beaucoup plus élevées que les organophosphorés.

3.3.1 Solubilité dans l'eau des pesticides

La solubilité est un facteur important de l'impact des pesticides sur le milieu aquatique car elle limite obligatoirement la concentration. Elle est très différente selon les pesticides mais dans l'ensemble, la solubilité des organophosphorés est plus élevée que celle des organochlorés. Mestres |56| classe les pesticides en deux groupes :

- Les composés très peu solubles, en général les plus stables, dont la solubilité est de l'ordre de quelques mg par litre.

- Les composés très solubles, à raison de plusieurs grammes par litre, correspondent à des composés très volatils et également très instables.

Selon Edwards |27|, si un pesticide est relativement soluble, son transfert de la zone d'utilisation au système aquatique, puis sa répartition dans celui-ci en est d'autant plus rapide. Au contraire, les pesticides insolubles mettent plus de temps pour atteindre le milieu aquatique et leur diffusion dans l'eau est très vite limitée par fixation sur les matières en suspension ou sur les sédiments. Ils affecteront alors la biologie du milieu uniquement, si le produit est très toxique, par accumulation dans les tissus ou par fixation sur la matière organique servant d'aliment aux différents organismes.

Le tableau 2 donne les solubilités dans l'eau de quelques pesticides.

Tableau 2

Solubilité de pesticides dans l'eau selon Edwards |27|

(exprimée en ppm)

ORGANOCHLORES	
D.D.T.	0,0012
Aldrine	0,01
Heptachlore	0,056
Methoxychlore	0,10
Dieldrin	0,18
Endrine	0,23
Texaphene	0,40
Lindane	7,0
ORGANOPHOSPHORES	
Parathion	24
Disulfoton	25
Azinphosmethyl	30
Diazinon	40
Phorate	50
Chlorfenvinphos	145
Malathion	145
Demeton methyl	330
Thionazin	1 140
Dimethoate	25 000
CARBAMATES	
Carbaryl	40
Carbofuran	700
Aldicarb	6 000
HERBICIDES	
Simazine	5
Propazine	8
Dichlobenil	20
Atrazine	33
Diuron	42
Chlorfenac	200
2,4,5-T	280
Monuron	280
2,4-D	890
Aminotriazole	28 %
Diquat	70 %
Dalapon	80 %

Ces valeurs sont en concordance avec celles données par Lerenard |50|. Cependant, celles-ci sont parfois différentes selon les auteurs, les tableaux 3 et 4 indiquent respectivement les solubilités pour les organochlorés et les organophosphorés.

Tableau 3

Solubilité dans l'eau de quelques pesticides organochlorés

d'après Westlake, Gunther et Jaglan cités par Mestres *"Etude sur la mesure des résidus de pesticides dans les eaux naturelles"* |55|

HCB	: Insoluble
Quintozène	: Insoluble
Chlordane	: Insoluble
Triallate	: Insoluble
Heptachlore	: Insoluble
Chlorobenzilate	: Insoluble
DDD	: Négligeable
Phaltane	: Négligeable
Captane	: Négligeable
Dicofol	: Négligeable
Zeidane	: 0,005-0,1 mg/kg
Methoxychlore	: 0,1 mg/kg
Dieldrine	: 0,25 mg/kg
2,4 D Sel Na	: 30-45 g/l
2,4 D Sel NH_4	: 30 g/l
2,4,5 T Sels alcalins	: Solubles
Endrine	: 0,2 - 0,5 mg/kg
Aldrine	: 0,2 - 0,8 mg/kg
Toxaphène	: 0,4 - 3,0 mg/kg
Gamma HCH	: 7,3 - 10 mg/kg
Pentachlorophénol	: 20 - 25 mg/kg
Trifluarin	: 24 mg/kg
Diallate	: 40 mg/kg
Diuron	: 40 mg/kg
2,4 D Esters	: en géné. insolubles
2,4,5 T Esters	: en géné. insolubles
2,4,5 T Acide	: 200 - 280 mg/l
2,4 D Acide	: 400 - 900 mg/l
Bromacil	: 815 mg/l

Ce tableau montre qu'à l'exception des herbicides sélectifs dérivés des phénoxyacides (2,4 D et 2,4,5 T), sous forme de sel, dont la solubilité est importante, les autres organochlorés sont en général peu solubles.

Tableau 4

Solubilité de quelques organophosphorés

d'après Mestres |56|

	mg/l
Carbophenothion	0,34
Phenthoate	11
Fenitrothion	20
Parathion éthyl	20 - 25
Trichloronate	25
Azinphos méthyl	30
Chlorthion	40
Diazinon	40
Ronnel	44
Fenthion	54 - 56
Malathion	145
	g/l
Dichlorvos	10
Dimethoate	25
Dipterex	120 - 150

On voit que les organophosphorés sont nettement plus solubles que les organochlorés, certains d'entre eux ayant même une solubilité très élevée de l'ordre de plusieurs grammes par litre d'eau.

3.3.2 Stabilité chimique des pesticides

3.3.2.1 Organochlorés

Les insecticides chlorés ont en général une stabilité chimique notable, ainsi Lhoste |51| dans les *"Insecticides de synthèse"* cite les travaux de West et Campell (1950) qui n'ont pas noté de dégradation du DDT après 6 h d'ébullition dans la soude diluée, ainsi que ceux de Fleck et Haller (1953) qui n'ont pas observé de déchloruration du DDT en présence d'oxyde de calcium, même à 115 - 120 °C. On sait par ailleurs que, selon la norme OMS WHO/SIT/1,R4, l'hydrolyse d'un seul chlore nécessite à température ambiante l'utilisation de soude à 40 g/l.

Il faut souligner, à cette occasion, les divergences qui apparaîssent entre les résultats obtenus par différents chercheurs qui, selon toute probabilité, peuvent avoir plusieurs origines telles que :

- la pureté des produits utilisés : DDT technique ou pur, seul ou en formulation;

- Le manque de précisions concernant les conditions expérimentales ; rapport des quantités réactifs/produits, durée des opérations, état physique des éléments en présence, etc.

Il n'en reste pas moins que la stabilité chimique des pesticides organochlorés apparaît comme une caractéristique constante de ces composés.

Cette stabilité des produits actifs, dans les eaux, s'étend à un degré moindre aux herbicides chlorés dont les durées de vie sont de l'ordre de quelques semaines à quelques mois.

Il apparaît donc que le problème essentiel soulevé par les antiparasitaires organochlorés est celui de leur stabilité chimique qui permet le stockage et l'accumulation par certains organismes.

3.3.2.2 Organophosphorés

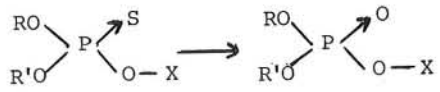
Toute la littérature consultée s'accorde pour admettre que les pesticides organophosphorés sont beaucoup plus biodégradables que les organochlorés et donc moins persistants que ces derniers. C'est d'ailleurs là l'une des raisons principales de l'accroissement de leur utilisation. De même, il y a unanimité sur les différents processus possibles de dégradation (nature des métabolites). Suivant plusieurs auteurs |32, 34, 39, 56, 70|, les causes générales de la dégradation sont :

a) <u>l'hydrolyse</u> :

Pour une molécule d'organophosphoré donnée, les produits d'hydrolyse dépendent :

- de la variation des constituants X, R, R' qui caractérisent chaque pesticide,
- de la température et du pH : l'augmentation du pH est déterminante pour accroître la vitesse d'hydrolyse; cependant, d'après Mestres |56|, le pH des eaux naturelles est rarement suffisamment alcalin pour que ce paramètre joue un rôle déterminant dans le milieu naturel; il faudrait en effet atteindre des pH supérieurs à 12. Par contre, la température joue un rôle plus grand puisque les variations qu'elle peut subir sont importantes.
- de la présence de catalyseurs minéraux ou organiques tels que ceux de nature enzymatique, produits par les plantes, les insectes et les poissons.

b) <u>l'oxydation</u> (formation "d'oxon")



Cette réaction a lieu "in vivo", mais il n'est pas clairement démontré qu'elle ne puisse avoir lieu en l'absence d'un organisme vivant (plante, algue, micro-organisme, insecte aquatique ou poisson), organisme qui métabolisera ensuite l'oxon formé.

Ainsi le parathion est oxydé en paraoxon (beaucoup plus toxique que le parathion) dans les insectes et dans le foie des animaux. D'après Eichelberger |28|, il est possible que de telles oxydations se produisent dans les eaux naturelles grâce aux micro-organismes, mais le para-oxon s'hydrolyse en acide diéthyl phosphorique et en p.nitro phénol à une vitesse environ deux fois plus grande que celle du parathion à 25 °C et à pH < 5,0. Il ne semble donc pas qu'il y ait à redouter une concentration excessive en para-oxon par oxydation du parathion.

c) <u>la formation de phénols</u> :

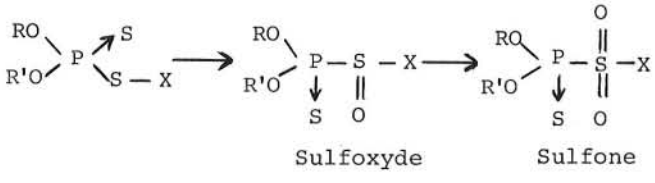
Lorsque le radical X est un radical aryl, l'hydrolyse du P - O - X ou P - S - X conduit à un phénol ou à un thiol.

L'instabilité des phénols en solutions très diluées est bien connue. Il en résulte donc une disparition rapide des phénols formés et l'absence d'accumlation. Mestres d'ailleurs |56| a constaté ce phénomène lors de l'étude de la disparition du fenitrothion dans les eaux des bassins de décantation et les tables de cristallisation des salines de la région de Montpellier. C'est ainsi que le p. nitro crésol libre ne peut pas être mis en évidence dans les solutions aqueuses de fenitrothion.

d) <u>la désalkylation</u> :

Etape intermédiaire dans la dégradation des composés organophosphorés conduisant aux phosphates minéraux.

e) <u>l'oxydation des sulfures en sulfoxydes et sulfones</u> :



Sulfoxyde Sulfone

D'après Mestres |56|, ces transformations ont effectivement lieu pour les composés thiophosphorés de ce type et provoquent l'apparition de nombreuses formes par suite des différentes possibilités de dégradation et d'oxydation. Il cite à cet effet Blinn |8| qui décrit pour l'Abate sept formes différentes. Cependant, seul le dérivé sulfoxyde a été trouvé en quantité notable (4 à 8 % après 28 jours) alors que le produit initial représentait toujours la plus grande partie du résidu. Le même auteur signale cinq métabolites possibles pour le fenthion : le sulfoxyde et le sulfone du produit initial, l'oxon, le m-sulfoxyde et son sulfone.

3.3.3 Elimination naturelle des pesticides

Abstraction faite de la stabilité chimique et de la biodégradation, la diminution de la concentration en pesticides reste essentiellement liée à leurs caractéristiques physico-chimiques.

3.3.3.1 Tension de vapeur

Les pesticides organochlorés possèdent en général une tension de vapeur relativement élevée qui leur confère une volatilité non négligeable (tableau 5).

Certains travaux ont montré que le Zeidane (pourtant un des pesticides des moins volatils) co-distille avec l'eau à la température ordinaire; cela a été confirmé par les travaux de Mackay et Wolkoff |54| portant sur la persistance de produit organique en milieu aqueux qui ont abouti à une formule approchée de calcul de durée de demi-vie dans l'eau dont on trouvera pour certains organochlorés les valeurs dans le tableau 5.

Une manifestation, à la fois simple et sensible de la tension de vapeur de ces composés, réside dans l'odeur des eaux qui en contiennent. En effet, on sait que le seuil perceptible par l'odorat peut être très bas : pour des eaux chauffées à 60 °C, ce seuil pour 15 insecticides chlorés est compris entre 0,13 µg et 12 mg l^{-1}.

Tableau 6

Solubilité et tension de vapeur de quelques pesticides |70|

Nom commun	Solubilité dans l'eau 20-25°C, ppm	Tension de vapeur mm Hg 20-25 °C (x 10^{-6})
ORGANOPHOSPHORES		
Dimethoate	20 000	100
Methylparathion	50	
Phorate	80-85	2 300
Demeton	100	1 000
Parathion	24	37,8
Disulfoton	60-66	300
Dursban	2	18,7
Diazinon	40	140
Malathion	145	40
Carbophenothion	1-2	
Ethion	1	
Schraden	miscible	1 000
ORGANOCHLORES		
DDT	0,001-0,04	0,15
Methoxychlore	0,1-0,25	
Endrine	0,23	0,20
Dieldrine	0,1-0,25	0,18
Aldrine	0,01-0,20	6,00
Toxaphene	0,40	1,00
Lindane	7,3-10,0	9,4-45,0
Chlordane	très faible	10,00
Heptachlore	très faible	300

Tableau 5

Familles	Composé	Solubilité mg/l	Tension de vapeur mm Hg 20-25 °C (x 10^{-6})	Durée de demi-vie
Pesticides	DDT	0,0012	0,1	3,7 jours
	Lindane	7,3	1,4	289 "
	Dieldrine	0,25	0,1	723 "
	Aldrine	0,20	6,0	10,1 "
Polychlorobiphenyles (P,C,B,)	Aroclor 1242	0,24	406	5,86 heures
	" 1248	0,054	494	58,3 mn
	" 1254	0,012	77,1	1,2 mn
	" 1260	0,0027	40,5	28,8 mn

La volatilité de ces composés est donc un facteur de la propagation et de la diffusion de ces produits dans l'atmosphère, avec comme conséquence la diminution de leur concentration dans les eaux,

Les pesticides organophosphorés ont en règle générale une tension de vapeur bien supérieure à celle des organochlorés (tableau 6). Cependant, Weber |70| considère qu'en raison de la grande solubilité de ces produits ainsi que de leur adsorption assez forte sur les matières en suspension, on peut considérer comme négligeables les pertes par volatilisation dans l'atmosphère. Toutefois, on ne trouve que très peu de renseignements sur ce point précis car la cause principale de la disparition des organophosphorés est leur dégradation physico-chimique et biologique,

3.3.3.2 Adsorption par les sols et biodégradation

Si tous les auteurs sont d'accord sur le fait qu'une fois dans le milieu aquatique, les pesticides seront adsorbés sur les matières en suspension, puis désorbés, les conclusions qui en découlent sont souvent divergentes.

Ainsi, d'après Mestres |56|, l'entrainement par les eaux des particules en suspension a, comme conséquence, une dissémination des pesticides. En soulignant que l'adsorption prédomine sur la désorption, Robbe |63| attribue plutôt aux matières en suspension un pouvoir épurateur plutôt que de vecteur de transmission de la pollution.

Cette controverse révèle l'extrême difficulté de saisir le phénomène dans son ensemble car celui-ci dépend d'un nombre très important de paramètres :

. nature du pesticide,

. caractère du support (organique - minéral - granulométrie, etc.),

. état du milieu récepteur (régime laminaire - torentiel),

. conditions physico-chimiques diverses (pH, température, temps de contact, salinité, etc.),

. mécanisme même de l'adsorption.

Il est donc impossible, à ce niveau, de définir un comportement général. Nous citerons toutefois quelques auteurs ayant étudié plus particulièrement les organochlorés ou les organophosphorés.

- Organochlorés

Tous les pesticides organochlorés ne sont pas fixés de la même manière par les sols; cela dépend essentiellement de leur structure chimique et de la disposition de leurs sites actifs, en particulier sur les argiles (kaolinite - montmorillonite - illite) dont la nature et la structure interviennent pour interdire ou favoriser certaines fixations. Il en découle des capacités d'adsorption différentes selon les composés dissous et les adsorbants en présence, notamment: le carbone est un excellent adsorbant (épurateur); ceci est confirmé, sous certaines conditions, par Robeck |64| (lits filtrants).

Par ailleurs, le rôle des matières organiques dans le mécanisme de fixation apparaît comme étant assez complexe, tantôt favorable à la sorption à court terme, tantôt défavorable vis-à-vis de certains pesticides.

Parallèlement à la nature des adsorbants, la taille des particules qui les composent jouent un grand rôle : l'adsorption du Lindane et du Dieldrine augmente selon Boucher et Lee |10| quand la granulométrie varie de 0,35-0,50 mm à 0,18-0,30 mm; de même le facteur de concentration du DDT sur des colloïdes de fer de 5-10 µm est de 15 800 par rapport à l'eau selon Poirrier et coll. |61|.

Certains auteurs indiquent que les résidus de pesticides peuvent être adsorbés sur des particules de 1 à 2 microns.

Toujours suivant l'étude de Robbe |23|, l'adsorption augmente avec l'accroissement de la concentration en pesticides dissous (Lindane, Dieldrine).

L'influence du pH paraît, et c'est normal, jouer de façon différente selon les composés mis en jeu; c'est-à-dire suivant leur comportement chimique vis-à-vis d'un milieu où la concentration en ions H^+ intervient plus ou moins pour modifier la réceptivité des sites actifs des adsorbants ou agir sur les composés eux-mêmes : cas des sels (MCPA, 2,4 D).

Un autre facteur à prendre en compte est la salinité des eaux qui a été bien étudiée dans le cas de deux composés (Endrine - Dieldrine). Pour l'Endrine, on note un maximum d'adsorption (34 %) à très court terme, 1 heure environ, pour une salinité comprise entre 13 et 17 ‰. Pour le Dieldrine, l'effet de la salinité paraît négligeable par rapport au temps de contact; l'adsorption est pratiquement complète au bout de 3 jours (90 à 98 %), puis on constate une désorption progressive. Pour d'autres chercheurs, l'effet de la concentration en NaCl ne paraît pas évident, pour des teneurs comprises entre 3 % et 0,03 %, les résultats étant contradictoires.

La température, compte tenu des variations susceptibles d'être enregistrées dans des conditions climatiques normales (écarts de 20 ou 30 °C), ne paraît pas influencer de façon significative l'adsorption des pesticides.

Le phénomène de désorption, qui permet aux pesticides de repasser en solution, doit être, selon toute logique, influencé par les mêmes paramètres que l'adsorption : c'est-à-dire que le type de liaison qui apparaît (liaison hydrogène, forces de Van der Wals) est en équilibre sous certaines conditions (concentration, pH, durée de contact, nature du composé, présence de matières organiques). Ceci signifie que, les conditions étant modifiées, on peut assister à un nouvel équilibre entre la concentration de la solution et le rendement de l'adsorption.

D'après Boucher et Lee |10| : pour 3 lavages à l'eau distillée de sable aquifère contaminé, 17 % de Dieldrine sont relâchés ainsi que 70 % de Lindane dont 50 % lors du premier lavage. Au contraire, selon Bungs et Bailey |17|, l'Endrine est assez fortement fixé par le sol pour ne pas contaminer le poisson. Mais d'autres chercheurs ont constaté que dans le cas de fortes sorptions initiales, il se produisait, dans les jours suivants, une désorption intéressant la plus grande part des pesticides fixés.

Cependant, Ju Chan Huang |45| semble parfaitement cerner le problème en indiquant que la désorption dépend du mécanisme d'adsorption, c'est-à-dire du type de forces de liaisons mises en jeu.

Cela va parfaitement dans le sens de l'affirmation de Mestres |55|, suivant laquelle les sols ont le comportement d'une colonne de chromatographie; on trouve d'ailleurs dans la recherche de Robbe |63| l'étude systématique des facteurs influençant l'adsorption sur les sols qui sont justement ceux que l'on prend en compte en chromatographie (concentration, nature, dimension et activité de l'adsorbant, pH, etc.).

Après adsorption sur les sols, l'élimination de ces composés peut se produire selon deux processus dont il est difficile d'évaluer dans chaque cas l'importance respective :

a) destruction physico-chimique; en général à long terme,

b) biodégradation par les bactéries.

Dans *"Les caractères généraux des pollutions collectives"*, Mestres |56| indique que 80 % de la quantité d'Aldrine mise en oeuvre disparaît en 1 an, 85 % après 2 ans et au bout de 5 ans les 7,5 % restants seraient transformés en Dieldrine.

Selon Whetley |72|, la durée de demi-vie, dans les sols, serait de 25 à 40 ans pour le DDT et 15 à 20 semaines pour le Lindane.

D'après Mestres, le 2-4-D serait entièrement métabolisé en 65 jours dans les boues des lacs, mais Schwartz (1967), qu'il cite, a trouvé que le 2-4-D n'était pas dégradable dans les eaux naturelles et que le Chlorprophame serait moins stable dans les mêmes conditions, sa persistance serait tout de même de l'ordre de plusieurs semaines à plusieurs mois.

Enfin, et en matière de biodégradation, il faut surtout retenir les travaux de Hill et Mc Carthy |43| qui ont montré le rôle des bactéries anaérobies dans la dégradation des pesticides en milieu réducteur.

- Organophosphorés

Dans son rapport de synthèse, Robbe |63| cite les travaux de Wun-Cheng Wang et coll. qui ont étudié l'adsorption du parathion sur différentes argiles (tableau 7).

Tableau 7

Etude de l'adsorption du parathion sur différentes argiles (Wun-Cheng Wang et coll.) tiré de Robbe |63|

Nature de l'argile	Poids d'argile en mg/l	% sorbé	Temps d'équilibre
Kaolinite Ca	365	13	1 heure
Montmorillonite Ca	338	21	1 heure
Montmorillonite Na	333	25	1 heure

Ces résultats montrent bien l'influence de la nature des argiles et des cations interfoliaires sur l'adsorption. Ces mêmes auteurs ont montré que la présence de 0,5 mg/l de rhodamine B suffisait pour faire passer l'adsorption sur la montmorillonite de 25 à 87 %. Ils ont également montré que la désorption du parathion est directement liée à la

quantité adsorbée et, dans tous les cas, la désorption ne représente qu'une faible part de l'adsorption (facteur 1/4 à 1/8); il y a donc accumulation au niveau du sédiment.

Pour Weber |70|, l'adsorption des organophosphorés sur les sols et les matières en suspension dans l'eau est à relier principalement avec la teneur en matières organiques et la nature de l'argile composant la suspension. Les composés sont très rapidement adsorbés par le charbon de bois |48| et par les plantes aquatiques de surface |23|.

Bowman et coll. |11| ont montré que l'adsorption du malathion dans les espaces interréticulaires de la montmorillonite se faisait en double couche.

Getzin et Chapmann |37|, par contre, considèrent l'adsorption du phorate sur la kaolinite comme négligeable.

Selon certains chercheurs |5, 38, 41, 73|, l'adsorption des organophosphorés par les sols et les matières en suspension réduit notablement leur perte par volatilisation et leur activité insecticide.

3.3.3.3 Absorption par la flore et la faune aquatique

De nombreuses recherches ont été menées dans ce domaine.

La bioaccumulation dans les organismes aquatiques représente la faculté d'un pesticide de se transporter et de s'accumuler le long d'une chaine alimentaire. Cette bioaccumulation dépend des caractéristiques physico-chimiques des pesticides, des conditions de l'environnement et de la nature des organismes aquatiques. C'est à dire que l'on a, comme pour le phénomène *"d'adsorption-désorption"*, beaucoup de difficultés pour comparer les études entre elles et en tirer des règles générales.

Les chercheurs emploient deux principaux types de méthodes pour étudier cette bioaccumulation :

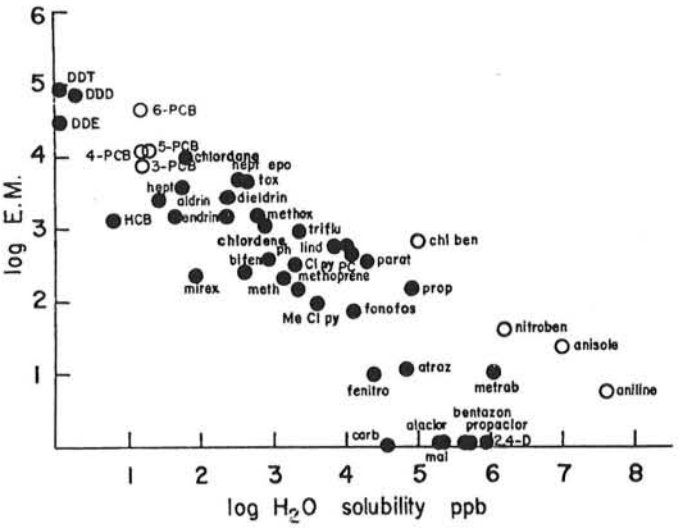
a) Les méthodes directes ayant comme principe le suivi des concentrations du pesticide étudié dans différents organismes aquatiques disposés dans un pilote reproduisant le plus fidèlement possible les conditions écologiques du milieu naturel.

Metcalf |58| utilise cette méthode et arrive ainsi à une bonne corrélation entre la solubilité dans l'eau et un *"coefficient de bioaccumulation"* (en américain *"ecological magnification"* E.M.) défini comme étant le rapport : concentration du pesticide dans l'organisme/concentration du pesticide dans l'eau.

La figure 2 montre, pour un certain nombre de pesticides, la corrélation entre la solubilité dans l'eau et le coefficient de bioaccumulation.

Figure 2

Correlation *"solubilité dans l'eau coefficient de bioaccumulation"* d'après Metcalf |58|



Relation entre la solubilité dans l'eau des pesticides et le coefficient de bioaccumulation dans le poisson-moustique pour un modèle d'écosystème terrestre-aquatique.

Metcalf considère ainsi que les pesticides ayant une solubilité dans l'eau inférieure à 0,5 ppm sont susceptibles de donner des bioaccumulations notoires alors que celles-ci seront négligeables pour des pesticides ayant une solubilité supérieure à 50 ppm, ce qui est le cas de la majorité des pesticides organophosphorés.

b) Les méthodes indirectes consistent à corréler la possibilité de bioaccumulation avec un coefficient de partition P entre un solvant (le plus souvent l'octanol) et l'eau.

Ainsi Haque et coll. |42|, après avoir établi une très bonne corrélation entre le coefficient de partition et le coefficient de bioaccumulation (figure 3), ont mesuré le

coefficient de partition (avec l'octanol) sur quelques pesticides organophosphorés (tableau 8).

Ces coefficients de partition apparaîssent généralement bas, ce qui signifie que l'on a peu de chance de trouver des bioaccumulations notoires avec les organophosphorés.

En ce qui concerne les organochlorés, si l'on considère les maillons primaires de la chaine biologique, on peut rappeler l'étude de Braud |15| sur le pouvoir de concentration des algues et les travaux de Rose et Mc Intire |66| qui ont trouvé des facteurs de concentration dans les algues allant de 500 à 30 000 pour la Dieldrine et 25 à 1 000 pour le DDT.

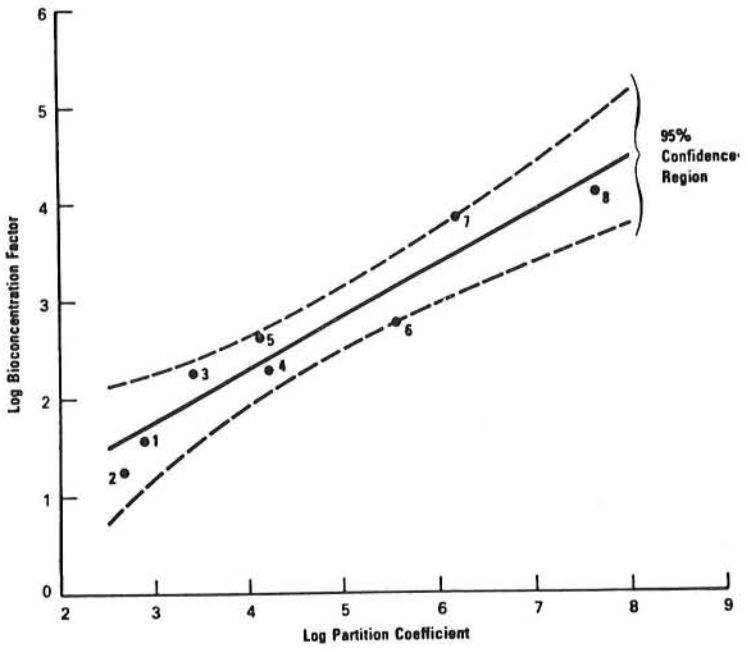
Tableau 8

Coefficient de partition eau - octanol pour quelques organophosphorés |42|

Composé	Coefficient de partition
Parathion	6,430
Dicapthon	3,790
Fenitrothion	2,380
Dichlofenthion	137,000
Ronnel	75,300
Methyl Chloropyrifos	20,000
Chloropyrifos	128,000
Leptophos	$2\ 02 \times 10^6$
Phosmet	677
Dialifor	49,300
Phosalone	20,000
Malathion	781
Dimethoate	508

Figure 3

Corrélation "*Coefficient de partition bioaccumulation* |42|



Régression linéaire entre les logarithmes du coefficient de partition et la bioaccumulation de divers produits chimiques dans le muscle de la truite.

Les numéros correspondent aux produits chimiques suivants :

1. 1,1,2,2-tetrachloréthylène
2. Carbone tétrachlorure
3. p-dichlorobenzene
4. diphényl oxyde
5. diphényle
6. 2-biphényl phényl éther
7. hexachlorobenzene
8. 2,2'4, 4'-tétrachlorodiphényle

Par ailleurs, toujours au niveau des organismes primaires, Williams et Holden |75| ont étudié la concentration d'organochlorés dans le plancton sur des prélèvements effectués à des distances croissantes des côtes anglaises.

Selon une étude de Hunt et Keith pour la *"Conference on the use of agricultural chemicals in California"* citée par Mestres |55|, il existe de nombreux exemples de concentration des insecticides dans les organismes vivants à partir des eaux des lacs ayant reçu ces produits. Outre celui du lac Big Bear, où la concentration de Toxaphène dans les tissus graisseux avait entrainé la mort de nombreux oiseaux, on a pu noter dans quelques cas la disparition de certaines espèces.

Des recherches, effectuées en Méditerranée sur les sardines et aux Iles Kerguelen sur les cormorans par Monod et coll. |59|, ont montré dans certains cas la présence d'une concentration inhabituelle en biocides organochlorés PCB et DDT, Il est intéressant de noter que lors de l'étude sur les sardines, on a retrouvé, à côté du DDT, ses métabolites DDE et DDD.

En conclusion, on peut retenir que, mise à part la biodégradation consécutive à l'action des bactéries, les antiparasitaires organochlorés offrent un remarquable exemple de stabilité en milieu aqueux. Tous les insecticides de cette classe se retrouvent, après des périodes relativement variables mais toujours importantes, soit sous leur forme initiale, soit sous celle de métabolites dont la structure chimique reste encore très proche de celle du produit initial ou qui en découle par la perte d'un atome ou d'une molécule.

A titre indicatif, nous citons ci-après trois produits significatifs, susceptibles d'évolution, avec leurs métabolites :

Composés initiaux		Dérivés
DDT par perte de Cl puis HCl	→	DDD puis DDE
Endrine par perte de Cl	→	Dieldrine
H.H.D.N.	→	H.E.O.D.

Par contre, les pesticides organophosphorés ont généralement une persistance plus faible que celle des organochlorés.

Eichelberger et Lichtenberg |28| ont étudié 22 pesticides communément employés. Bien que les conditions opératoires s'éloignent sensiblement de celles rencontrées dans le milieu naturel, ils n'en arrivent pas moins à des résultats très intéressants surtout en ce qui concerne la comparaison de la persistance des différentes sortes de pesticides (tableau 9).

Tableau 9

Persistance de quelques pesticides dans l'eau |28|

Composés	% composé original trouvé* après				
	0	1	2	4	8
			(semaines)		
Organochlorés					
BHC	100	100	100	100	100
Heptachlore	100	25	0	0	0
Aldrine	100	100	80	40	20
Heptachlore epoxide	100	100	100	100	100
Telodrine	100	25	10	0	0
Endosulfan	100	30	5	0	0
Dieldrine	100	100	100	100	100
DDE	100	100	100	100	100
DDT	100	100	100	100	100
DDD	100	100	100	100	100
Chlordane (tech.)	100	90	85	85	85
Endrine	100	100	100	100	100
Organophosphorés					
Parathion	100	50	30	< 5	0
Méthyl parathion	80	25	10	0	0
Malathion	100	25	10	0	0
Ethion	100	90	75	50	50
Trithion	90	25	10	0	0
Fenthion	100	50	10	0	0
Dimethoate	100	100	85	75	50
Merphos	0	0	0	0	0
Merphos retrouvé comme DEF	100	50	30	10	< 5
Azodrine	100	100	100	100	100

* Les concentrations en pesticides étaient de 10 µg l^{-1}. Les quantités retrouvées ont été arrondies à 5 % près.

Mestres |56|, tout en insistant sur le fait que la persistance des organophosphorés dans l'eau pourra varier largement en fonction du milieu naturel, a effectué ses études dans deux conditions différentes :

- stabilité en solution aqueuse pure et en laboratoire,
- stabilité dans le milieu naturel.

Il montre ainsi un parallélisme entre les deux comportements qui permet de prévoir, à partir de la stabilité déterminée au laboratoire, la vitesse de disparition sur le terrain. Mais l'ordre de grandeur de leur stabilité dans chaque cas est tout à fait différente.

CHAPITRE 4

TOXICITÉ

Comme pour les toxiques en général, il importe de différencier la toxicité aigüe (consécutive à l'absorption unique de produit) de la toxicité latente (provenant de l'accumulation de produit par des absorptions répétées de faibles quantités).

La toxicité aigüe se manifeste lors des pollutions accidentelles et l'on assiste alors à une augmentation brutale de la mortalité de nombreuses espèces.

Cette toxicité peut être déterminée par la valeur de la *"dose léthale à 50 %"* (LD_{50}) qui correspond à la quantité de produit (exprimée en mg par kg de poids corporel) provoquant la mortalité de la moitié des animaux soumis à l'expérience.

La toxicité latente, insidieuse, nécessite parfois des temps très longs pour se manifester et ne peut être chiffrée.

4.1 ORGANOCHLORES

Nous distinguerons la phytotoxicité de la toxicité pour les deux grandes classes de pesticides chlorés : les insecticides et les herbicides :

- Les insecticides

. Phytotoxicité

La phytotoxicité des insecticides organochlorés est généralement faible; néanmoins on constate une action plus ou moins marquée sur certaines espèces végétales.

Le fait que de nombreuses espèces, plantes et algues, puissent très bien s'accommoder de la présence de ces composés, sans préjudice apparent, entraîne comme conséquence la possibilité d'absorption et de stockage à court et moyen terme des insecticides qui peuvent à certains points de vue être considérés alors comme des produits endothérapiques.

. Toxicité

Par définition, la plupart des insecticides peuvent être dangereux; en particulier les grandes classes de produits chlorés DDT - HCH - Chlordane qui sont des neurotoxiques pour les animaux à sang chaud. Les quantités dangereuses pour l'homme sont variables et ont donné lieu à de nombreuses controverses.

- Les herbicides

. Phytotoxicité en milieu aqueux

A basse concentration, il ne semble pas que l'action désherbante de ces produits, spécifiques ou non, soit très notable sur la flore aquatique, surtout lorsqu'il s'agit de sels solubles auquel cas le milieu liquide, en favorisant la dilution, peut abaisser rapidement la concentration à des valeurs tolérables pour le milieu. Par ailleurs, la stabilité de ces produits étant inférieure à celle des insecticides, leur effet à long terme est moins important.

. Toxicité

La toxicité de ces produits pour les animaux à sang chaud est faible mais non négligeable ainsi qu'on pourra s'en rendre compte dans le tableau 10.

Tableau 10

Toxicité des herbicides organochlorés sur le rat (extrait des *"Désherbants chimiques"* de Lhoste |52|).

Herbicides		LD_{50} pour le rat mg/kg
Monuron	*	3 500
Neburon		11 000
Diuron		3 600
Monolinuron	*	2 000
Linuron	*	1 500
Dicamba		1 040
Phenal		1 780
2-4-D		375
MCPA		375
2-4-5 T		300
2-MCPP		650
MCPB		700
Simazine		5 000

* composés figurant au tableau C (Produits dangereux) de la législation française.

Cela, naturellement, ne permet pas de préjuger de la toxicité des désherbants sur la faune piscicole (Le Monuron est toxique pour les poissons au-dessus de 40 ppm), car leur influence dépend d'un grand nombre de variables telles que concentration, type de produits, période de contamination et phase de croissance des organismes, etc. Il n'en reste pas moins que la présence de ces désherbants dans une eau représente, outre l'indice d'une contamination, un risque de toxicité dont on doit tenir compte.

En résumé, la présence de composés organochlorés dans les eaux se manifeste en général par l'accroissement de leur concentration par stockage dans les organismes (végétaux - animaux) vivant dans ce biotope. C'est justement par suite des constatations effectuées sur les possibilités d'accumulation et de stockage de ces produits dans les graisses, du fait de leur liposolubilité, que leur remplacement, et dans certains cas leur suppression, ont été envisagés depuis quelques années.

4.2 ORGANOPHOSPHORES

Les pesticides organophosphorés sont essentiellement des insecticides à activité "anticholinestérasique", c'est-à-dire qu'ils inhibent l'activité de l'acétylcholine qui permet le passage de l'influx nerveux : nous reviendrons plus loin sur le mécanisme exact de cette inhibition car un certain nombre de méthodes de dosages sont basées sur cette activité anticholinestérasique (§ 5.3.4).

Le tableau 11 donne pour quelques insecticides organophosphorés la toxicité exprimée en LD_{50} pour la souris et le rapport des toxicités LD_{50} souris/LD_{50} insectes.

En général, les auteurs s'accordent pour attribuer aux organophosphorés une toxicité moindre qu'aux organochlorés vis-à-vis des organismes vivants. Mais la différence se fait surtout au niveau de la persistance et de l'accumulation le long des chaînes alimentaires qui sont beaucoup plus faibles pour les insecticides organophosphorés.

Edwards |27| a comparé la toxicité de certains insecticides organochlorés et organophosphorés sur les poissons. La LD_{50} a été déterminée en maintenant ceux-ci, pendant 96 heures pour les organochlorés et 24 heures pour les organophosphorés, dans une eau dont la concentration en produit à étudier provoque la mort de 50 % des poissons. Cette concentration, exprimée en ppm (mg par litre d'eau), est indiquée dans le tableau 12 sous la forme LD_{50} (ppm).

Tableau 11

Toxicité sélective de quelques insecticides organophosphorés tiré de Eto |32|

Insecticide	Mouse oral LD_{50} mg/kg	Toxicity ratio (LD_{50} mouse/LD_{50} insect)		
		Housefly	Rice stem-borer	Green rice leafhopper
Selective insecticides				
Cyanophos	860	302	–	–
Dimethoate	56	280	–	–
Fenitrothion	870	153	870	100
Dichlorvos	75	94	72	–
Chlorthion	270	86	85	–
Salithion	91	61	114	3
Trichlorfon	390	57	107	5
Acethion	800	52	–	–
Fenthion	88	27	88	7
Parathion-methyl	32	25	64	3
Diazinon	48	25	20	21
Cyanofenphos	50	24	–	–
Malathion	347	20	386	434
Phenkapton	296	15	–	–
EPN	24	9	27	5
Nonselective insecticides				
Mevinphos	5	5	4	–
Parathion	5	5	1	1.3
Paraoxon	3	3	0.5	–
Thionazin	5	1.5	2.6	–
Azinphosmethyl	8	0.6	8	–
Phosphamidon	11	0.6	6	–
Demeton-methyl	26	0.6	1	–
Phorate	9	0.4	0.9	–
TEPP	2	0.4	0.2	–
Demeton	6	0.3	0.3	–
Oxydemeton-methyl	10	0.1	–	–

Tableau 12

Toxicité de certains insecticides sur les poissons d'après Edwards |27|

	LD_{50} (ppm)	
	Bluegills	Rainbow Trout
Organochlorés		
96 h d'exposition		
Endrine	0,006	0,007
Toxaphene	0,004	0,008
Dieldrine	0,008	0,019
DDT	0,016	0,018
Aldrine	0,013	0,036
Chlordane	0,022	0,022
Methoxychlore	0,062	0,020
Lindane	0,062	0,060
BHC	0,790	-
Heptachlore	0,190	0,150
Organophosphorés		
24 h d'exposition		
Azinophosmethyl	0,022	0,014
Phosdrine	0,041	0,034
Fonofos	0,045	0,110
Malathion	0,120	0,100
Diazinon	0,052	0,380
Phosphamidon	-	5,000
Methyl parathion	5,700	2,700
Dimethoate	28,000	20,000

4.3 LEGISLATION FRANCAISE

Compte tenu de leur action possible sur les organismes humains, tous les produits anti-parasitaires sont soumis au régime règlementant les substances vénéneuses émanant du Ministère de la Santé Publique : Art. R 5149 à R 5168, ainsi que du Code du travail, Art. L 231.6.6 et L 231.7.

Ils tombent en outre sous la loi du 1er août 1905 sur la vente de marchandises et la falsification des denrées ainsi que du Décret du 11 avril 1937 portant règlement d'administration publique pour la Loi du 4 septembre 1903.

On retrouve ainsi les deux constantes de la législation française dans ce domaine :

- La classification des anti-parasitaires, comme produits dangereux, tant pour la consommation que pour la manipulation.
- La garantie d'un bon *"aloi"* du produit vendu et son efficacité qui servent de base à tous les textes légaux qui en ont découlé au fur et à mesure que la connaissance de l'action des produits ou que les moyens accrus de l'analyse ont fourni les éléments entrainant la modification des textes en vigueur.

Pour l'essentiel, il faut retenir que:

La Loi du 2 novembre 1943 définit les modalités du contrôle des produits antiparasitaires à usage agricole et institue le principe d'une homologation délivrée par une commission créée à cet effet.

L'Arrêté du 15 novembre 1951 dresse la liste des substances vénéneuses utilisées pour la fabrication des produits anti-parasitaires commercialisés, en distinguant les *"produits toxiques"* (tableau A) des *"produits dangereux"* (tableau C).

Une soixantaine de produits organophosphorés, sous forme concentrée, figure au tableau A et la plupart de ces produits sont également inscrits au tableau C pour des formulations renfermant des teneurs maximales définies par l'arrêté.

Parmi les anti-parasitaires organochlorés cités dans le tableau A se trouvent : Endosulfan, Endrine, Heptachlore, H.E.O.D. (Dieldrine), H.H.D.N. (Aldrine), Toxaphène.

Dans le tableau C figurent : Chlordane, Lindane, Linuron, Metoxychlore, Monolinuron, Monaron, Pentachlorophénol, Piclorame, D.D.T., H.C.H. et tous ses isomères et dérivés soufrés ainsi que les préparations à base d'Endosulfan, d'Heptachlore, de Toxophène à une teneur maximum de 20 %.

Par Arrêté du 25 septembre 1965 l'Endrine est interdit sur toutes cultures sauf sur espèces tropicales.

Depuis le 1er janvier 1973, par application de l'Arrêté du 2 octobre 1972, l'utilisation en agriculture des substances vénéneuses H.E.O.D. (Dieldrine), H.H.D.N. (Aldrine), Heptachlore et Chlordane est interdite.

Un arrêté du 29 juillet 1975 a inscrit au tableau A le 2,3,7,8 tétrachlorodibenzoparadioxine.

L'Arrêté du 15 février 1975, se substituant à celui du 1er juin 1971, sur l'application des produits anti-parasitaires à usage agricole prévoit que les traitements de lieux tels que : *"points d'eau consommable, périmètres de protection des captages, bassins de pisciculture, conchyliculture, aquaculture, rizières et marais salants, littoral maritime, cours d'eau, etc,"* ne peuvent être effectués qu'avec des produits *"conformes à la législation"*, c'est-à-dire homologués.

La mise en oeuvre des produits antiparasitaires, telle que la pulvérisation par des moyens aériens, est règlementée par l'Arrêté du 25 février 1975.

En France, les emballages des préparations à base de produits pesticides dangereux portent une étiquette règlementaire dont la couleur et les mentions diffèrent suivant la nature du risque (Note documentaire n° 595-51-68 mise à jour au 15 avril 1973 de l'Institut National de Recherche et de Sécurité).

La note n° 916-76-74 de l'I.N.R.S. définit également les moyens de protection des voies respiratoires lors de l'utilisation des pesticides.

Enfin, il faut rappeler que l'Arrêté du 5 juillet 1973 a fixé le taux de résidus de pesticides admissibles sur les fruits et légumes. Ceci a entraîné nécessairement, pour un certain nombre de composés, la limitation des quantités mises en oeuvre par unité de surface diminuant ainsi les risques de pollution.

CHAPITRE 5

MÉTHODES DE DOSAGE DES PESTICIDES DANS LES EAUX

5.1 GENERALITES

Les publications concernant l'identification et le dosage des pesticides sont aussi nombreuses que celles s'intéressant à leur comportement dans le milieu aquatique.

Cette étude bibliographique ne fait état que de grandes lignes concernant leur détermination qualitative et quantitative. Pour la méthodologie et les techniques opératoires, nous nous sommes inspirés des bibliographies réalisées par Thornburg |69|, des travaux de Mestres |55|, ainsi que des ouvrages de Biros |6| et Fishbein |35|.

La détermination des pesticides dans les eaux consiste à rechercher, soit les composés initiaux, soit leurs métabolites.

Si l'on fait abstraction des méthodes biologiques, les méthodes mises en oeuvre doivent permettre la détection et la mesure de très faibles quantités de matières, très souvent de l'ordre du nanogramme (ng : 10^{-9} g) mais pouvant aller jusqu'au picogramme (pg = 10^{-12} g).

A ces niveaux, la chromatographie en phase gazeuse (GLC) est la technique la plus largement utilisée. Cependant, celle-ci, pour être efficace, exige un traitement de l'échantillon permettant d'atteindre des quantités minimales de produit détectables bien au-dessous des doses de toxicité. En effet, malgré leur sensibilité, les moyens de détection actuels ne se suffisent pas à eux seuls et par suite, doivent être épaulés par une phase d'enrichissement et de purification.

Il s'ensuit que l'analyse des pesticides nécessite, en plus d'un appareillage très sensible, l'application de toute une méthodologie précise dans ses différentes phases et rigoureusement respectée. Ceci implique, avant d'arriver à la phase de détection proprement dite, de suivre avec précaution un processus opératoire commençant avec le prélèvement proprement dit et se continuant par : l'extraction, la concentration et la purification des produits extraits. Toutes ces opérations nécessitent un matériel adapté et des produits chimiques de haute pureté analytique tant pour les étalons que pour les solvants utilisés.

Enfin, il convient de rappeler (cas général dans le domaine de la micro-analyse) que des locaux et une zone de travail doivent être réservés à cette seule activité analytique.

5.2 PRETRAITEMENT DES ECHANTILLONS

Le prétraitement des échantillons est en fait le stade le plus délicat du processus analytique car les résultats obtenus dépendront beaucoup de la manière dont il aura été exécuté.

La faible concentration en pesticides présents dans les eaux entraîne l'adoption de certaines mesures qui :

a) doivent permettre d'obtenir une quantité suffisante de produit,

b) impliquent d'utiliser des récipients limitant au maximum les pertes de matières par absorption et adsorption.

Ces deux conditions conduisent à l'utilisation de bouteilles à large col, en verre, dont la fermeture est assurée par des bouchons gainés de téflon; le volume des flacons doit être aussi important que possible, mais limité par la facilité de manipulation. Il va de soi qu'un nettoyage absolument parfait avant utilisation est indispensable car la moindre pollution peut être de l'ordre de grandeur des éléments à doser.

Pour cette raison, les récipients en plastique sont rigoureusement exclus car ils laissent passer en solution des plastifiants chlorés alors que, par ailleurs, ils fixent par adsorption les pesticides chlorés.

5.2.1 Précautions à prendre

- Nettoyage de la verrerie

Compte tenu de ce qui a été dit précédemment, il est évident que le nettoyage du matériel revêt une importance fondamentale. De nombreux analystes pensent que les moyens de nettoyage classique faisant appel aux acides forts oxydants ou les solvants organiques sont souvent insuffisants pour déplacer les pesticides. Cette contamination pourrait être réduite à un niveau insignifiant par un traitement à la chaleur du matériel et de la verrerie.

D'après *"Methods for Organic Pesticides"* |60|, le nettoyage de la verrerie doit comporter :

- un rinçage effectué aussi rapidement que possible après usage avec le dernier solvant utilisé,
- un lavage avec de l'eau distillée et de l'acétone redistillée,
- un rinçage à l'hexane de pureté analytique garantie dont on aura au préalable vérifié la pureté par chromatographie en phase gazeuse.

Dans le cas d'une contamination importante, la verrerie peut être chauffée à 400 °C pendant 15 ou 30 mn, à l'exception des verreries volumétriques de précision.

Pour contrôler la propreté de la verrerie, on effectue avant emploi un rinçage à l'hexane et le solvant récupéré est concentré avant injection dans le chromatographe.

- Pureté des réactifs, étalons et solvants

La pureté des réactifs, étalons et solvants est naturellement primordiale.

Il est souhaitable d'utiliser des solvants de qualité *"nanograde"* ou *"pestipur"* actuellement commercialisés. Toutefois, la qualité des solvants utilisés pour l'extraction exige un contrôle minutieux préalablement à toute analyse. En particulier, on veillera à celle de l'hexane et de l'éther éthylique avec une attention spéciale pour l'éther éthylique dont on connaît la tendance à fournir des peroxydes. La technique développée par Mestres utilise, non pas l'éther éthylique, mais l'éther de pétrole préalablement traité et purifié, qui évite le risque de formation des peroxydes.

Le RNO (Réseau National d'Observation de la qualité du Milieu Marin) préconise de contrôler la pureté d'un solvant après l'avoir pré-concentré 100 fois. Par injection de 5 µl du solvant préconcentré, il ne doit pas être observé de pics chromatographiques parasites supérieurs à 10 % de l'échelle de l'enregistreur dans les conditions habituelles de sensibilité de l'appareil.

Les produits étalons doivent être rigoureusement conservés selon les recommandations des fournisseurs. Les solutions étalons sont réalisées dans l'hexane de pureté garantie à la concentration de 1 mg/cm^3. Il faut éviter dans la mesure du possible l'utilisation de l'acétone qui dégrade certains composés.

Le matériel et les produits accessoires : colonne de purification, adsorbants chromatographiques, laine de verre, papiers filtre, produit desséchant (sulfate de sodium anhydre) doivent être soumis à un lavage avec les solvants d'extraction. Les cartouches en cellulose sont purifiées par traitement au solvant dans un extracteur Soxhlet pendant 40 heures.

5.2.2 Extraction des pesticides

Mestres |55| cite de nombreuses méthodes d'extraction et en particulier la technique C.A.M. (Carbon adsorption method) et l'extraction à contre courant en continu. Il semble cependant que les rendements obtenus ne les rendent pas les plus aptes à une utilisation dans le domaine analytique.

En définitive, la plupart des analystes (trop nombreux pour les citer) semblent d'accord, au vu des résultats obtenus, pour revenir à une extraction liquide-liquide par simple agitation en ampoules à décanter avec bouchons et carottes en téflon, suivie d'une évaporation du solvant. Mais la technique d'extraction *"liquide-liquide"* est loin d'être simple et, comme le rappellent Suffet et Faust |67|, le choix de la procédure d'extraction dépend du but même de l'analyse.

Par exemple, différents solvants à différents pH de la solution aqueuse peuvent être nécessaires pour l'extraction selon que l'analyse est dirigée vers :

- un pesticide bien spécifique,
- un groupe de pesticides,
- une recherche générale des pesticides,
- un pesticide et ses produits de dégradation,
- la confirmation de la présence d'un pesticide.

En fait, il n'existe pas de *"solvant universel"* pour l'extraction des pesticides. De nombreux auteurs proposent divers schémas d'extraction qu'il serait trop long

d'exposer ici. A titre indicatif, on peut citer les travaux de Mestres |57|, Colas et coll. |21|, Courtecuisse et coll. |24|, Ripley et coll. |62|, E.P.A. (Environmental Protection Agency |29|, Zweig et Devine |77|, Askew et coll. |3|, Thompson et coll. |68|.

Il y a donc intérêt à se reporter aux publications originales pour connaître les meilleures conditions d'extraction pour un pesticide donné. Par ailleurs, il convient de respecter dans le détail les modes opératoires décrits.

Récemment, un certain nombre de recherches ont été publiées sur l'extraction des pesticides par chromatographie solide-liquide. Leoni et coll. |49| utilisent des colonnes garnies d'un mélange Tenax-Celite (résine polyaromatique-terre de diatomées) et l'éther éthylique comme éluant. Ces auteurs ont obtenu, pour des pesticides organochlorés et organophosphorés des résultats équivalents à ceux trouvés par extraction liquide-liquide.

La séparation des pesticides sur résine Amberlite XAD2 (copolymère styrène-divinylbenzène) est actuellement très étudiée. Ce type de résine macromoléculaire présente une grande surface de contact, ce qui favorise l'adsorption et un bon écoulement dû à leur structure macroporeuse. Nous citerons les travaux de Junk et coll. |46| et de Mc. Neil et coll. |53| qui obtiennent avec cette résine de bons résultats pour les organochlorés.

Enfin, il faut signaler l'étude de Bargnoux et coll. |4| sur la séparation par lyophilisation et cryoconcentration de deux pesticides organophosphorés et soufrés et de leurs produits de dégradation (Parathion, Malathion, Paraoxon et Malaoxon). Ces techniques permettraient une excellente conservation des échantillons en évitant l'hydrolyse et la dégradation dans le temps des pesticides particulièrement fragiles (organophosphorés par exemple).

5.2.3 Purification des pesticides extraits

Malgré les récents progrès réalisés dans le domaine des détecteurs utilisés en chromatographie en phase gazeuse (GLC), au point de vue de la spécificité et de la sensibilité, la recherche des résidus de pesticides dans les eaux nécessite pratiquement toujours une phase de purification.

Cette purification, qui a pour but d'éliminer certaines interférences dues à des produits parasites, dont les temps de rétention peuvent recouvrir ceux des composés recherchés, s'effectue par passage de la solution d'extraction sur une colonne adsorbante.

Par élution, à l'aide de solvants de polarité croissante, on obtient différentes fractions groupant par polarité et solubilité des groupes de produits à identifier.

L'appartenance à une fraction d'éluat devient, par suite de sa reproductibilité, une caractéristique analytique attachée à un produit : on sait par exemple que le produit X passe dans l'éluat Y sous telles conditions.

L'adsorbant le plus couramment utilisé est le "Florisil" (silice synthétique modifiée par la présence de magnésie).

Comme pour toutes les opérations précédentes, le détail du mode opératoire varie selon les auteurs.

Ainsi, la méthode de l'Environmental Protection Agency (E.P.A.) |29| décrit la purification des pesticides par chromatographie sur Florisil activé à haute température avec des élutions par de l'éther de pétrole renfermant successivement 6,15 et 50 % d'éther diéthylique, le dernier éluant étant l'éther diéthylique seul. Mestres |57| utilise du Florisil désactivé par 5 % d'eau et comme éluants l'éther de pétrole seul et l'éther de pétrole contenant 20 % d'éther éthylique. Cette dernière méthode est citée par Rodier |65| et est incluse dans le recueil des modes opératoires de l'Inventaire du degré de pollution des eaux superficielles.

Dans une publication récente, Erb |30| a établi un tableau comparatif des méthodes de purification selon Mestres et l'Environmental Protection Agency (tableau 13).

Comme pour le stade d'extraction-concentration, il convient de respecter strictement les modes opératoires originaux si l'on désire retrouver les mêmes résultats.

Toutefois, il faut noter que l'utilisation du Florisil est souvent considérée comme aléatoire du fait d'une part, des différences de qualité existant entre divers lots et d'autre part, des difficultés rencontrées pour obtenir une bonne homogénéité au niveau de l'activation lors de la préparation de la colonne. Enfin, la conservation du Florisil nécessite de grandes précautions celui-ci présentant un fort pouvoir adsorbant.

De ce fait, le Florisil n'est pas le seul adsorbant utilisé, le gel de silice, l'alumine activée ou imprégnée avec du nitrate d'argent peuvent également être employés.

Tableau 13

Purification des extraits pour l'analyse chromatographique. Séparation : pesticides PCB, phtalates ... d'après Erb |30|

Méthode de Mestres

Chromatographie d'absorption-élution

Florisil à 5 % d'eau :

- Éther de pétrole → PCB, HCH, HCB, DDD · DDE, Aldrine, Heptachlor → fractionnés sur Florisil anhydre
- Éther de pétrole à 20 % d'éther → Dieldrine, Endosulfan, Heptachlorepoxyde, Organo-phosphores, Phtalates

Alumine basique :

- Éther de pétrole → Organo-chlorés, PCB
- Éther de pétrole à 50 % d'éther → Phtalates

Méthode E.P.A.

Chromatographie d'adsorption-élution

Florisil anhydre :

- Éther de pétrole à 6 % d'éther : PCB, HCB, HCH, Heptachlor, DDT, DDE
- Éther de pétrole à 15 % d'éther : Phtalates, Dieldrine, Organo-phosphorés
- Éther de pétrole à 50 % d'éther : Endosulfan, Captane, Organo-phosphorés
- Éther diéthylique : Organo-phosphorés

Alumine basique (à 3,8 % d'eau)

10 fois 50 ml d'hexane à 10 % d'éther

1 → PCB, Aldrine, DDE, Heptachlor
2 → DDT
3 → Chlordane, Lindane, DDD
4 → DDD, Lindane
5 ...

Tableau 14 d'après Askew |3|

Elution par l'éthanol

Séparation sur Sephadex LH 20 (colonne de résine = 75 ml)

Fraction 1 Volume d'élution 40 à 60 ml RV 50 à 80	Fraction 2 Volume d'élution 61 à 70 ml RV 81 à 93	Fraction 3 Volume d'élution 71 à 110 ml RV 94 à 145
Chlorfenvinphos	Demeton-O-méthyl	Azinphos-éthyl
Crufomate	Demeton-S-méthyl	Azinphos-méthyl
Demeton-S	Dibrom	Bromophos
Diazinon	Dichlofenthion	Carbophenothion
Dimefox	Dichlorvos	Coumaphos
Mevinphos	Disulfoton	Dimethoate
Oxydemeton-méthyl	Ethion	Fenchlorphos
Phosphamidon	Ethoate-méthyl	Fenitrothion
Schradan	Malathion	Haloxon
Sulfotep	Mecarbam	Morphothion
Tepp	Phorate	Parathion
Vamidothion	Pyrimithate	Phenkapton
Triméthyl phosphate	Thionazin	Phosalone
Triéthyl phosphate	Trichlophon	
Tributyl phosphate		

Identifiés par chromatographie en phase gazeuse et sur couche mince

RV = volume relatif d'élution par rapport au Parathion = 100.

En ce qui concerne les organophosphorés, Mestres |57| préconise également la purification sur Florisil avec élution par 80 ml d'éther de pétrole, suivie d'une élution avec 120 ml d'un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (3:1).

Le processus de purification est moins souvent pratiqué pour la recherche des organophosphorés que pour celle des organochlorés. Ceci est essentiellement dû à l'existence de détecteurs spécifiques du phosphore qui rendent l'identification beaucoup plus aisée. Néanmoins, une purification (essentiellement dans le but d'extraire les huiles et graisses) ou une préséparation (afin d'éviter une superposition de pics) est quelquefois nécessaire. Dans le détail des modes opératoires, ces deux opérations ne sont que très rarement pratiquées de façon systématique mais viennent uniquement dans un deuxième stade (dans le cas où le chromatogramme du premier extrait est inexploitable).

L'Environmental Protection Agency (EPA) |29| préconise plusieurs méthodes de purification et séparation dans le cas où il y a des perturbations dans la forme des pics ou un bruit de fond élevé sur le chromatogramme du premier extrait, ainsi que dans le cas où l'extrait a des caractéristiques physiques gênantes (couleur, turbidité, viscosité) ou contient des substances affectant la durée de vie de la colonne ou la réponse des détecteurs (cas des sulfures par exemple).

A titre indicatif, pour une recherche spécifique des organophosphorés, on peut citer Askew et coll. |3| qui effectuent une préséparation sur une colonne chromatographique contenant du Sephadex LH 20 (gel de dextrane ponté par l'épichlorhydrine). Selon ces auteurs, cette méthode présente l'avantage de ne pas réclamer une préparation de colonne pour chaque analyse, celle-ci se conservant dans le temps sans grand changement dans les processus d'élution.

Le tableau 14 donne un exemple de préséparation d'organophosphorés sur gel Sephadex LH 20.

5.3 MOYENS DE DETECTION, D'IDENTIFICATION ET DE DOSAGE

Le moyen de détection permet, après les étapes dont il a été question précédemment, la mise en évidence des composés et leur identification.

La mise en évidence des composés découle de deux facteurs :

a) La concentration qui va rendre détectable, par enrichissement, des composés dont la teneur initiale était trop faible.

b) La purification des produits concentrés sur colonne adsorbante qui permet, outre l'élimination de certains composés gênants, de séparer par groupe les produits en fonction de la nature de l'éluat.

L'identification de ces composés, suivant la méthodologie adoptée par Mestres repose sur deux données qui sont :

- L'appartenance à une fraction d'éluat, dont il a déjà été fait mention (5.2.3), cette fraction étant obtenue dans des conditions parfaitement déterminées.

- Le temps de rétention, en chromatographie en phase gazeuse, obtenu avec au moins deux colonnes de polarité différente à l'aide d'un détecteur adéquat.

Une fois établi dans des conditions rigoureuses, le temps de rétention d'un composé, sa détermination quantitative devient facilement réalisable; il suffit de préparer une gamme d'étalonnage à partir du produit de référence et de comparer la surface du pic chromatographique obtenu pour l'échantillon avec celle d'une solution de référence injectée dans les mêmes conditions; un simple rapport permet de déterminer la concentration du composé que l'on recherche. Pour plus de précision dans les résultats, il est recommandé d'utiliser un étalon interne dont le temps de rétention doit être choisi de telle sorte qu'il ne vienne pas se superposer sur ceux des composés que l'on veut doser.

Par ailleurs, comme les pesticides possèdent dans leur molécule des éléments tels que S - Cl - P - N, il est intéressant d'utiliser ces caractéristiques pour diminuer le nombre de composés détectés en simplifiant ainsi l'identification. Des détecteurs spécifiques ont en effet été conçus pour répondre à la présence d'un ou plusieurs de ces éléments.

En dehors des catharomètres et des détecteurs à ionisation de flamme, qui répondent à presque tous les éléments, on trouve plusieurs détecteurs de spécificité et de sensibilité variables selon les types.

5.3.1 Colonnes pour la chromatographie en phase gazeuse

Si la nature chimique de la colonne elle-même ne pose pas de problème, actuellement elles sont toutes en verre au borosilicate, on trouve quelques variations pour les supports et les phases stationnaires.

Supports

Le rôle des supports est de permettre l'étalement de la phase stationnaire liquide selon une surface maximale, sans réagir chimiquement.

Les "*chromosorb*", qui sont les supports les plus utilisés pour remplir ce rôle, possèdent un squelette siliceux très poreux dont la surface spécifique est de l'ordre de 1 m^2/g environ.

Leur préparation demande un traitement complet visant à éliminer les impuretés et éventuellement les influences des groupes hydroxyles, en particulier par silylation.

Les types les plus répandus sont :

. le chromosorb G, 80/100 mesh (0,150/0,180 mm) Mestres |56|,

. le chromosorb Q, 100/120 mesh (0,125/0,150 mm) National Environment |60| et EPA |27|.

Pour les organophosphorés, on trouve en plus :

. le chromosorb WHP 80/100 mesh, traité à l'acide et au diméthylchlorosilane ou le chromosorb W 60/80 mesh (0,180/0,250 mm) traité également au diméthylchlorosilane |33|.

Phases stationnaires

Le choix d'une phase stationnaire revêt une importance primordiale pour la réussite d'une séparation car c'est de l'équilibre entre l'adsorption sur cette phase et la tension de vapeur d'un composé que celle-ci dépendra.

Les caractéristiques nécessaires à une phase stationnaire correcte sont :

- une surface de contact importante (c'est la raison qui fait utiliser un support doté d'une grande surface spécifique),

- une bonne inertie chimique,

- une faible volatilité,

- une polarité définie qui représente en fait l'élément que l'on prend en compte pour réaliser une séparation déterminée.

Actuellement, trois phases stationnaires sont couramment utilisées pour la séparation des organochlorés, ce sont des phases à base de silicones commercialisées sous les appellations :

. OV - 1 (méthyl silicone) utilisable entre 100 - 350 °C

. DC - 200 (méthyl silicone) utilisable entre 20 - 250 °C

. QF_1 (trifluoropropyl méthyl silicone) utilisable entre 20 - 250 °C

Les résultats obtenus avec ces types de colonnes sont en général très satisfaisants dans le domaine des pesticides chlorés et n'ont apparemment pas donné lieu à des critiques quant à leur comportement.

Pour les organophosphorés, les phases stationnaires le plus souvent citées dans les références bibliographiques sont, en plus de OV - 1, DC 200 et QF_1 déjà mentionnées :

OV 17 (phényl, méthyl silicone) utilisable entre 20 - 350 °C,

OV 101 (méthyl silicone) utilisable entre 20 - 350 °C,

OV 210 (trifluoropropylméthyl silicone) utilisable entre 20 - 275 °C

SE 30 (méthyl silicone) utilisable entre 50 - 350 °C,

ces phases étant utilisées seules ou mélangées entre elles.

Le temps de rétention sur une phase stationnaire donnée et dans des conditions définies (température, pression, débit) caractérise chaque produit et permet son identification.

Ce temps de rétention pouvant varier d'une colonne à une autre, leur garnissage ne pouvant pas être rigoureusement identique, on détermine généralement le temps de rétention relatif par rapport à un étalon de référence qui est l'aldrine pour les organochlorés et le parathion pour les organophosphorés.

5.3.2 Détecteurs en chromatographie en phase gazeuse

- Détecteur à capture d'électron

Introduit en 1960 par Lovelock et Lipsky, son utilisation a révolutionné le processus de dosage des traces de pesticides; cependant, son aptitude à répondre à un trop grand nombre de groupements fonctionnels en a limité la portée.

Ce type de détecteur fonctionne suivant l'équilibre :

$$e^- + M^\circ \rightleftharpoons M^- + E$$

où E est la valeur de l'affinité électronique de la molécule et dépend de la nature du composé.

Du fait de leur plus faible mobilité, les ions M^- ont une probabilité de recombinaison avec les ions positifs très supérieure à celle des électrons libres : il en découle un abaissement du courant électronique d'équilibre. (La probabilité de combinaison d'ions moléculaires positifs et négatifs est 10^5 à 10^8 fois plus grande que la probabilité de la combinaison électrons - ions positifs).

Les groupes fonctionnels électronégatifs tels que halogènes, carbonyles, nitriles, nitrates et composés organo-métalliques donnent une réponse avec ce dispositif. En ce qui concerne les halogènes, la sensibilité est de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-12} g.

Les sources les plus couramment utilisées sont :

a) Le Tritium (H^3) utilisable jusqu'à 225 °C, mais pour lequel il est recommandé de ne pas dépasser 150 °C.

b) Le Nickel radioactif (Ni^{63}) utilisable jusqu'à 400 °C, ce qui permet de décontaminer le détecteur le cas échéant.

c) Un troisième type de source est venu récemment s'ajouter aux précédentes, il s'agit du Scandium, dont la plage de fonctionnement se situe entre 225 et 400 °C.

Par ailleurs, Westlake |71| cite un nouveau type de source non radioactive à décharge électrique, fonctionnant au-dessus de 400 °C, avec des réponses équivalentes à celles des autres sources.

- Détecteur microcoulométrique

C'est Coulson qui a introduit ce type de détecteur, en vue de son application à la détermination des pesticides.

Ce détecteur fonctionne selon le principe suivant : après passage dans la colonne de chromatographie, les produits pénètrent dans le four à 800 °C. On forme ainsi des hydracides ou du SO_2 qui aboutissent ensuite dans une cellule d'électrolyse où leur dosage s'effectue par coulométrie (on mesure la quantité de courant utilisée).

Pour les halogènes, la cathode et l'électrode de mesure sont en platine, l'anode et l'électrode de référence sont en argent, le milieu électrolytique est un sel d'argent.

En présence d'un composé du type HX il se produit la réaction suivante :

$$Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$$

$$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons Ag\,X\downarrow$$

Il s'ensuit une variation du potentiel de l'électrode de mesure qui, après amplification, permet de piloter un débit de courant qui remplacera les ions Ag^+ consommés. On peut ainsi mesurer la quantité de courant débité selon l'équation suivante |40| :

$$m = \frac{Vt}{R \times 96\,500} \frac{M}{n}$$

avec :

m en grammes

V en volts

t en secondes

M masse moléculaire en g

R en ohms

n nombre d'atomes d'halogène

Pour le soufre, le principe est identique : on passe de SO_2 à SO_3 par oxydation à partir du couple iode/iodure.

Ce type de détecteur équipe à peu près tous les laboratoires spécialisés dans la recherche des composés organochlorés et organosulfurés où il est utilisé pour confirmer certains résultats obtenus par capture d'électron.

Moins sensible que ce dernier, les perfectionnements récents introduits dans ce domaine lui donnent maintenant des performances intéressantes ($\sim 10^{-9}$ g).

- Détecteur conductimétrique

Etudié lui aussi par Coulson, dans le même but que les précédents, il permet de détecter Cl, S, NO_2^-; employé dans la recherche des carbamates, ses performances se sont montrées équivalentes au précédent. Grâce à des améliorations et sous certaines conditions, il semble que l'on puisse travailler avec celui-ci dans la zone de 0,1 ng.

Ce type de détecteur a été utilisé aussi avec succès dans la recherche de composés organo-iodés : en opérant en milieu réducteur au moment de la pyrolyse, on obtient HI. En opérant de même avec les organochlorés, on forme HCl. Peut-être moins spécifique que le microcoulomètre, sa sensibilité est 2 à 3 fois supérieure.

En pyrolysant en milieu oxydant, on obtient des résultats spécifiques pour les pesticides sulfurés et chlorés.

- Détecteur à photométrie de flamme

Réalisé à partir d'un brevet allemand (Draegërwerk), on peut, grâce à ce type de

détecteur, doser spécifiquement le phosphore et le soufre en utilisant la longueur d'onde d'émission de ces deux éléments (5260 et 3940 Å). D'après Brody et Chaney |16|, sa sensibilité atteindrait le ng pour les composés phosphorés et au-dessous du ng pour les sulfurés. C'est-à-dire qu'il est très utilisé dans la recherche des thiophosphorés qui occupent une place importante parmi les composés anti-parasitaires.

- Détecteur à ionisation de flamme alcaline ou *"Alkali Flame detector"*

Il semble que le nom, autant que la réaction de fonctionnement de ce détecteur aient été assez controversés.

Le principe consiste à introduire, dans un détecteur à ionisation de flamme, des métaux alcalins (Na ou K) qui réagissent avec les halogénures ou les phosphorés suivant des réactions très différentes selon les hypothèses émises par différents auteurs.

Néanmoins, quel que soit le mode réel d'action de ces détecteurs, ils permettent de descendre jusqu'à 1 pg de Parathion : cette sensibilité paraît aussi applicable aux halogénures et composés nitrés. On retiendra comme caractéristique intéressante de ces détecteurs leur prix de revient, nettement inférieur à ceux des autres types. Cependant, parmi les deux détecteurs spécifiques du phosphore cités, le détecteur à photométrie de flamme semble d'une utilisation plus aisée et d'une fiabilité plus grande.

Erb |30| indique les limites de sensibilité des divers détecteurs pour quelques pesticides organochlorés et organophosphorés (tableau 15).

5.3.3 Méthodes complémentaires d'identification par chromatographie (Tests de confirmation)

Bien que l'emploi de détecteurs spécifiques élimine une grande partie des difficultés d'identification et de dosage, des méthodes complémentaires sont parfois nécessaires pour confirmer la présence d'un produit |74|.

Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, on peut, lorsque deux composés ont des temps de rétention proches, répéter la chromatographie sur des colonnes ayant des polarités différentes.

Une autre technique très utilisée consiste à identifier les composés par chromatographie sur papier ou sur couche mince (Thin Layer Chromatography : T.L.C.). Cette dernière un peu négligée à la suite des progrès réalisés sur les détecteurs, a retrouvé une certaine audience par suite de son faible coût en matériel d'une part et à cause de l'affinement des moyens de mise en oeuvre et des réactifs spécifiques introduits récemment dans ce domaine d'autre part.

Par chromatographie sur papier ou sur couche mince, un composé, mis en évidence à l'aide d'un réactif approprié, est caractérisé par le rapport de la distance parcourue par ce composé et la distance parcourue par le front du solvant. On désigne habituellement ce rapport par Rf (Rate factor).

Les valeurs de Rf sont préalablement déterminées à l'aide de corps purs dans les mêmes conditions opératoires. Celles-ci étant très difficiles à maintenir constantes, il est nécessaire de confirmer le résultat obtenu en effectuant un deuxième chromatogramme sur lequel on fait migrer simultanément le produit inconnu et l'étalon présumé.

La T.L.C est toutefois loin d'atteindre les sensibilités obtenues avec la chromatographie en phase gazeuse. Getz |36|, dans un article de synthèse, fait le point sur cette technique appliquée à l'analyse des résidus de pesticides. En rappelant tout d'abord que la plupart du temps, la T.L.C. réclame comme la G.L.C. un stade d'extraction-concentration-purification, cet auteur souligne que les techniques d'application automatique sur la couche chromatographique (*"Automatic spotter"*) permettent d'améliorer de façon importante la fiabilité de la T.L.C. Cependant, son utilisation reste limitée aux seuls cas où l'on trouve des teneurs en pesticides assez élevées, les quantités mises en oeuvre étant de l'ordre de 0,5 à 10 ng de produits.

La façon la plus élégante de lever l'indétermination qui pèse sur un composé consiste à le transformer par des moyens chimiques en un dérivé dont le temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse où le Rf en chromatographie sur couche mince sera différent.

Ce sont, selon la définition de Cochrane et Chau |19|* *"les moyens par lesquels la confirmation de l'identité d'un résidu peut être envisagée avec une assurance raisonnable"*.

Selon ces auteurs, on peut pour les organochlorés créer deux groupes :

Le premier groupe qui comprend le DDT et ses dérivés, ainsi que l'Aldrine et la Dieldrine, le second comprenant le Chlordane et ses dérivés.

TABLEAU 15

Limites de sensibilité des détecteurs de chromatographie en phase gazeuse |30|

Pesticides organochlorés	F.I.D.	E.C.D.	H.E.C.D (cycle chlore)
HCH ... DDT	20 à 100 ng	5 à 25 pg	20 à 100 pg
2,4-D et analogues (esters méthyliques)	50 à 200 ng	50 à 100 pg	0,5 à 2 ng
PCB	50 à 250 ng	0,5 à 2 ng	5 à 20 ng

Pesticides organophosphorés	F.I.D.	A.F.I.D.	F.P.D. (P)	F.P.D. (S)
Parathion	200 à 500 ng	0,2 à 0,5 ng	0,05 à 0,1 ng	0,1 à 0,2 ng
Malathion	150 à 400 ng	0,2 à 0,4 ng	0,05 à 0,1 ng	0,1 à 0,2 ng

ng = nanogramme = 10^{-9} g

pg = picogramme = 10^{-12} g

F.I.D. = Détecteur à ionisation de flamme

E.C.D. = Détecteur à capture d'électrons

H.E.C.D. = Détecteur à conductivité électrolytique

A.F.I.D. = Détecteur à ionisation de flamme alcaline

F.P.D. = Détecteur à photométrie de flamme, (P) = radiation du phosphore, (S) = radiation du soufre.

Les tests effectués pour le premier groupe sont :

a) la perte d'un chlore,

b) l'élimination de HCl,

c) des réactions d'addition,

d) des époxydations ou des modifications sur le groupe époxy (Dieldrine),

e) des réductions (Endosulfan).

Pour le second groupe, on trouve les mêmes réactions que les précédentes avec, en plus, des acétylations et des hydroxylations. Par exemple, pour l'Heptachlore qui possède un chlore allylique, on peut déplacer ce dernier sous l'influence du chrome divalent et le remplacer par un hydrogène ou un groupement hydroxylé, à moins que l'on ne forme un dimère avec deux molécules.

Ces modifications des structures chimiques d'un composé sont plus ou moins complexes, allant de la simple élimination d'un chlore à la formation de doubles liaisons (transformation du DDT en DDE) ou à la transformation d'un isomère trans en cis (chlordane).

Par saponification à chaud, on peut transformer le DDT et le DDE en leurs dérivés éthyléniques DDE et DDMV dont les temps de rétention sont différents; les isomères de l'HCH sont détruits.

La présence de DDE peut être vérifiée par sa transformation en DBP (dichlorobenzophénone) par oxydation avec Cr_2O_3 ou $K_2Cr_2O_7$.

Enfin, l'action d'acide sulfurique concentré détruit la Dieldrine et l'Endrine.

Dans le cas des organophosphorés, les procédures de confirmation par des traitements chimiques sont également largement pratiquées. Elles utilisent toutes les réactions de dégradation déjà décrites dans le § 3.3.2.2 (dégradations physico-chimiques

et biologiques des organophosphorés dans le milieu aquatique).

Coburn et Chau |18| décrivent ainsi une procédure de confirmation : après extraction et analyse par chromatographie en phase gazeuse (GLC) muni d'un détecteur à photométrie de flamme, les pesticides organophosphorés sont hydrolysés dans une solution méthanol - KOH à 10 %. Les phénols résultant de l'hydrolyse sont ensuite traités avec du bromure de pentafluorobenzyle pour donner des dérivés éther-pentafluorobenzyle (PFB). Ces éthers PFB sont ensuite purifiés, puis fractionnés sur une colonne de silica-gel et analysés en GLC avec un détecteur à capture d'électrons.

Soulignons par ailleurs que la confirmation par prétraitements chimiques est rarement utilisée dans le cadre d'une recherche générale des pesticides organophosphorés dans l'eau mais beaucoup plus dans le cadre d'études particulières bien spécifiques, par exemple l'étude des métabolites de quelques pesticides ayant initialement une séparation difficile par simple chromatographie. Eto |32| cite quelques publications parues sur ce sujet.

Signalons enfin Bowman et Beroza |12, 13| ainsi que Suffet |67| qui utilisent la détermination du coefficient de partage *"p. value"* entre deux solvants non miscibles (hexane - acétonitrile) comme une méthode supplémentaire d'identification. Cette méthode est également préconisée par Rodier et Mestres.

5.3.4 Autres moyens physiques d'identification

Selon Aly et coll. |2|, la spectrophotométrie dans l'ultra-violet serait utilisable pour l'identification de certains pesticides par couplage avec un chromatographe en phase gazeuse en utilisant un dispositif spécial. Cependant, il s'agit seulement d'une recherche effectuée avec un prototype d'appareillage réalisé dans ce but, c'est-à-dire hors commerce, dont la sensibilité limite est malgré tout mille fois inférieure à celle d'un détecteur spécifique.

Les mêmes remarques sont valables pour l'identification par infra-rouge dont, malgré une technique de traitement très étudiée, les limites se situent au niveau du microgramme, c'est-à-dire 10^{-6} fois moins sensible qu'un détecteur à capture d'électron, Blinn |9|.

Il semble que seul le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse avec un spectromètre de masse permette une identification pratiquement absolue. On arrive avec ce dispositif à déterminer de 0,05 à 0,1 ppm pour les organochlorés |7|. Cependant l'investissement nécessaire à la réalisation d'un tel ensemble explique qu'il soit assez peu répandu. Certains constructeurs proposent une version *"allégée"* réalisée avec un spectromètre de masse réduit et un calculateur incorporé pour le traitement des résultats; il semble néanmoins que très peu d'exemplaires en aient été commercialisés en France.

Enfin, certains auteurs citent l'utilisation de la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire dans l'identification des résidus de pesticides mais nous n'avons rien trouvé de précis dans ce domaine.

Nous citerons également un procédé biologique destiné à contrôler la présence possible de résidus de pesticides organophosphorés dans une eau; il s'agit de l'examen anticholinestérasique de l'eau par une méthode enzymatique décrite par Mestres |56| ainsi que par une technique immunologique fondée sur la création d'anticorps en présence de pesticides, Ercegovich |31|.

L'activité insecticide des organophosphorés est essentiellement due à l'inbition de la réaction enzymatique de dégradation de l'acétycholine. Pour que l'influx nerveux puisse se déplacer le long des synapses (point de contact entre deux cellules nerveuses), il est en effet nécessaire qu'à un certain moment du processus, l'acétycholine soit dégradée en acide acétique. Cette réaction ne peut avoir lieu qu'en présence de l'enzyme *"acétylcholinestérase"*. Si cette enzyme est absente ou son activité inhibée par la présence, par exemple, d'insecticide organophosphoré, la dégradation de l'acétylcholine en acide acétique ne se fait plus. La mesure de l'activité anticholinestérasique peut ainsi se faire par une simple mesure d'abaissement de pH, directement sur l'extrait concentré des organophosphorés, comme le préconise Rodier |65|.

Cette méthode est peu sensible (10 ppb au maximum), par contre elle le devient quand on intercale une étape de chromatographie sur couche mince (TLC). Ainsi Winterlin et coll. |76| décrivent une procédure de chromatographie sur couche mince permettant de séparer et de détecter 11 pesticides à activité anticholinestérasique sur de l'alumine G et du silica-gel H. La détection de l'activité anticholinestérasique est basée sur l'hydrolyse de l'acétate d'indophényle par la cholinestérase de cerveau d'abeille. L'inhibition apparaît sous forme de spots blancs sur un fond bleu. La limite de détection est inférieure au nanogramme et le temps nécessaire à la détection est d'environ 40 minutes.

Les possibilités offertes par la TLC pour la détection de l'activité anticholinestérasique ont été très étudiées. On pourra se reporter à la synthèse bibliographique effectuée sur ce sujet par Fisbein |35|.

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS

Cette synthèse bibliographique est loin d'être exhaustive car les recherches effectuées, sur le comportement des pesticides dans le milieu aquatique et leur dosage, ont fait l'objet de très nombreuses publications au cours de la dernière décennie.

Nous nous sommes efforcés, en nous limitant au plan technique et biologique, de choisir les études où les articles correspondant au cycle *"utilisation, comportement, devenir, recherche et dosage des pesticides"*. Ceci nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

1°) L'identification et la détermination des pesticides paraissent à peu près acquises.

Pour la recherche, l'identification et le dosage des pesticides et de leurs résidus à l'état de traces dans l'eau, la chromatographie en phase gazeuse est la méthode la plus largement utilisée. Mais cette technique ne peut être appliquée directement; elle doit être inévitablement accompagnée de toute une procédure d'extraction, de concentration, de purification et de préséparation dont les modalités diffèrent grandement suivant les auteurs.

Par ailleurs, les teneurs recherchées (la fraction de microgramme par litre) sont telles que des précautions opératoires, obligatoirement draconiennes, doivent être prises (pureté des produits, propreté de la verrerie, locaux réservés à cet usage).

De plus, l'identification correcte des produits nécessite, outre l'emploi de détecteurs spécifiques, l'utilisation de techniques annexes telles que la chromatographie sur papier ou sur couche mince, la modification de la structure chimique des composés, etc.

2°) Le problème de la pollution à long terme des eaux, y compris celle de la faune et de la flore, par les pesticides reste entier et requiert dans le domaine de la surveillance une activité vigilante et continue.

De façon générale, on peut dire que chaque pesticide possède certaines caractéristiques spécifiques et son appartenance, par sa structure, à un groupe chimique, permet d'en prévoir et d'en expliquer en partie le comportement dans l'environnement.

Les pesticides organochlorés sont caractérisés par une solubilité, très faible dans l'eau mais très grande dans les solvants organiques et les graisses, jointe à une tension de vapeur relativement élevée qui leur confère une volatilité non négligeable. De plus, ils possèdent, outre une toxicité assez élevée, une stabilité chimique remarquable tant sous leur forme initiale, que sous celle de leurs métabolites.

On en déduit que le comportement de ces composés, dans la nature, sera une conséquence directe de leurs propriétés physico-chimiques que l'on peut synthétiser sommairement de la façon suivante :

Du fait de leur faible solubilité dans l'eau (de l'ordre du microgramme par litre), les organochlorés peuvent s'y trouver en suspension sous forme solide (particules); ils peuvent aussi être fixés par absorption, mais surtout par adsorption et s'accumuler sur des supports minéraux (argile, colloïde). L'équilibre adsorption-désorption est régi par de nombreux paramètres : nature du pesticide, température, pH, salinité du milieu, etc. A partir de ces possibilités de déplacement, on peut envisager deux éventualités : la destruction par les micro-organismes bactériens et la fixation dans les tissus d'organismes pluricellulaires (plantes, algues), les deux processus pouvant se superposer.

Dans le second cas, on peut assister à l'accumulation dans les organismes vivants, par suite de leur échange avec l'eau, jusqu'à des quantités atteignant 100 ou 1000 fois la concentration en pesticide du milieu et pouvant dans certains cas entrainer la mort. On parvient ainsi à des organismes dont l'odeur (dépendant de la tension de vapeur des pesticides) et le goût sont profondément modifiés, même si le seuil de toxicité est encore éloigné. Cela est vrai pour

différents milieux, air ou eau, ce qui justifie par exemple les mesures adoptées par la législation (Arrêté du 15 octobre 1969) contre l'utilisation de certains composés en enceintes fermées (étables, poulaillers), ou l'interdiction qui frappe la plupart des composés qui constituent le groupe du Chlordane par suite du danger que crée pour les consommateurs la concentration de ces produits du fait de leur toxicité.

Ceci explique qu'en plus de la règlementation qui limite l'usage des insecticides chlorés, on se soit préoccupé de tenter d'établir, au niveau européen, une dose journalière acceptable (D.J.A.) de ces composés pour le consommateur, et pour une alimentation prolongée.

Tout en ayant une toxicité du même ordre de grandeur que les pesticides organochlorés, le comportement des pesticides organophosphorés dans le milieu aquatique, diffère essentiellement de celui des organochlorés par :

- Une grande solubilité qui favorise les différents processus de transfert dans le milieu aquatique.

- Une tension de vapeur élevée qui augmente la possibilité de perte par volatilisation.

- Une quasi-absence de bioaccumulation le long des chaînes alimentaires,

- Une instabilité chimique et une importante biodégradabilité.

Comme tous les pesticides, ils sont soumis à l'équilibre adsorption-désorption sur les matières en suspension et la flore du milieu aquatique. Cet équilibre est régi par un nombre important de paramètres qui rendent le phénomène difficilement saisissable dans son ensemble mais globalement se concrétise tout de même par une diminution de la concentration du pesticide dans l'eau. Par contre, il peut y avoir une *"dissémination"* s'il y a *"transport"* de la matière adsorbante.

Cependant la faible durée de vie de ces produits nous permet de terminer sur une note optimiste en citant l'étude de Courtois |25| qui, utilisant les analyses menées au niveau national, a montré que l'on ne trouve pratiquement pas d'organophosphorés (sauf quelques infimes traces dans la Seine au niveau de Paris), alors que l'on trouve encore quelques traces d'organochlorés (essentiellement du lindane). Courtois attribue cela au fait que l'on abandonne de plus en plus les traitements persistants et susceptibles d'accumulation dans les chaînes alimentaires.

Mais il faut tout de même avoir à l'esprit que l'on emploie des quantités de plus en plus importantes de pesticides et que même si ceux-ci sont moins persistants, ils restent tout aussi toxiques, ce qui ne nous met pas à l'abri des pollutions accidentelles ....

CHAPITRE 7

MONOGRAPHIE DES PESTICIDES ORGANOCHLORÉS

7.1 INSECTICIDES

7.1.1 DDT et dérivés

Le DDT ou 1,1,1 Trichloro-2, 2bis(para chlorophényl) - éthane est un toxique du système nerveux de tous les animaux invertébrés ou vertébrés. C'est l'un des insecticides dont l'action a eu le plus grand retentissement dans la lutte contre les insectes nuisibles dans les différents domaines.

Son utilisation intensive, qui n'était pas toujours assortie des précautions indispensables, a néanmoins permis, dans le domaine agricole d'augmenter quelquefois dans des proportions très élevées la production, surtout dans les pays du tiers monde. Cependant, sa mise en oeuvre plus ou moins judicieuse a été souvent à l'origine d'accidents, par exemple d'intoxications dans le domaine alimentaire, ou de la rupture de l'équilibre écologique par suite de son rôle dans la destruction de la faune entomologique (les abeilles sont sensibles au DDT), y compris dans le domaine des eaux. De plus, dans certains cas, il élimine les prédateurs d'insectes nuisibles, favorisant ainsi la pullulation de ces derniers.

Enfin, il faut ajouter à son passif sa faculté caractéristique à se fixer dans les graisses animales et les tissus du fait de sa liposolubilité, ce qui entraine un accroissement de sa concentration le long de la chaine alimentaire.

- Metoxychlore

Ce nom désigne le 2-2 bis (para méthoxy diphényl) 1.1.1. trichloro éthane. Moins utilisé que le DDT dont il dérive, par remplacement de 2 ions chlore par 2 groupements méthoxy sur les cycles, il a sur celui-ci l'avantage d'une action plus rapide lors de la première phase d'intoxication, ce qui est exploité dans certains cas.

Il est moins toxique et moins efficace que le DDT mais, comme lui, il se fixe dans les tissus graisseux. Peu employé en agriculture contre les insectes, il est apprécié dans la lutte contre certains parasites du bétail.

Il existe beaucoup d'autres dérivés du DDT mais ceux-ci n'offrent qu'un faible intérêt pratique. Nous citerons pour mémoire :

Le Perthane ou 1,1 bis (para éthyl phényl) - 2,2 dichloroéthane.

Le DDD ou dichloro-diphényl-dichloroéthane qui, tout en étant un produit synthétisé peut être retrouvé dans la nature comme résidu du DDT lorsque celui-ci perd son chlore hydrolysable ou dans les tissus animaux (métabolite).

Le DDE ou dichloro-diphényl-dichloroéthylène, dérivé éthylénique du DDD.

7.1.2 HCH et composés voisins

L'HCH ou hexachlorocyclohexane représente l'ensemble des 16 isomères stéréochimiques possibles dont 5 seulement ont été étudiés.

Il est avec le DDT un des insecticides les plus importants parmi ceux actuellement connus; il a été jusque vers 1970 utilisé dans presque tous les domaines : contre les parasites des cultures, contre les vecteurs de maladies et les ectoparasites du bétail avec une grande efficacité.

C'est un insecticide très actif qui peut agir à la fois par contact, par ingestion ou par inhalation : cependant, son odeur, qui peut se transmettre à certains légumes ou fruits, ainsi d'ailleurs qu'à la chair d'animaux comestibles en a limité l'usage en agriculture.

- Lindane

Le lindane est l'isomère gamma de l'HCH à 99 % de pureté. Beaucoup plus actif que les autres isomères, il est, d'après Sauvage, 10 000 fois plus actif que les isomères β, δ, ε et 1 000 fois plus que l'isomère α, il est en outre moins malodorant

que l'HCH, ce qui lui confère un champ d'action beaucoup plus vaste : il s'emploie notamment comme insecticide ménager, pour le traitement des sols, dans la lutte contre les insectes phytophages et contre les ectoparasites du bétail.

Parmi les autres dérivés de l'HCH, on peut citer un dérivé sulfuré le SPC et un dérivé carbonaté le TTC; ces composés ne présentant pas d'avantages par rapport à l'HCH ont été très peu commercialisés avant d'être abandonnés.

7.1.3 Chlordane et composés voisins

- Chlordane

Il appartient au 3ème grand groupe d'insecticides chlorés. Ces composés sont obtenus à partir d'un cyclo-pentadiène par réaction de Diels-Alder. Le chlordane est constitué pour l'essentiel (60-75 %) par 2 isomères α et β du composé 1,2,4,5,6,7,8,8a - Octachloro-4,7 méthano-3a, 4,7,7a-tétrahydro-indane.

Il fait partie des insecticides à action initiale lente qui agissent sur le système nerveux par contact et ingestion.

On l'utilise principalement contre les fourmis, les blattes, les ectoparasites. Incorporé au sol, pour lutter contre les larves hypogées des insectes, sa stabilité chimique en milieu neutre lui assure une action de longue durée.

- Heptachlore

L'heptachlore ou 1,4,5,6,7,8,8a heptachloro - 3a, 4, 7,7a - tétra hydro - 4,7 méthanoindène est en réalité un mélange de divers composés chlorés dont environ 70 % sont en fait de l'heptachlore.

C'est un insecticide, agissant par ingestion et contact, employé pour lutter contre les insectes vivant dans le sol : taupins, vers blancs, larves de mouches, fourmis, etc .

Sa toxicité pour les animaux à sang chaud est supérieure à celle du chlordane.

- Aldrine (HHDN)

L'aldrine est le nom simplifié du composé formé de 95 % de 1,2,3,4,10,10 hexachloro - 1,4,4a,5,8,8a - hexahydro - 1,4,5,8 endo - exodiméthano-naphtalène ou HHDN par abréviation.

Plus volatil que le chlordane, mais plus persistant que le lindane, c'est un produit stable en présence des alcalis et des acides ainsi qu'à la lumière solaire. Son activité s'exerce par contact, ingestion et inhalation; on l'emploie pour le traitement des sols et dans la lutte contre les criquets.

Sa toxicité est assez élevée pour les animaux à sang chaud.

- Dieldrine (HEOD)

La formule chimique de ce produit s'écrit :

1,2,3,4,10,10 - hexachloro - 6,7 époxy - 1,4,4a,5,6,7,8,8a octahydro - 1,4 endo, exo - 5,8 dimethanonaphtalène ou H.E.O.D. par abréviation.

La dieldrine dérive de l'aldrine, dont elle diffère par la présence d'un cycle époxyde, et désigne un mélange à 85 % de H.E.O.D. dont l'activité s'exerce par contact et par ingestion; d'action plus lente que le lindane, son effet remanent en fait l'insecticide dont l'activité est la plus étalée dans le temps. Comme les autres organochlorés, c'est un composé toxique pour les animaux à sang chaud.

- Endrine

C'est un stéréoisomère de la dieldrine nomenclaturé :

1,2,3,4,10,10 - hexachloro - 6,7 époxy - 1,4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a octahydro - 1,4 endo-endo - 5,8 diméthanonaphtalène; ses propriétés sont proches de celles de la dieldrine; elle possède une action spécifique sur les chenilles de lépidoptères.

- Telodrine

C'est toujours un dérivé obtenu à partir du cyclo-pentadiène mais sa grande toxicité sur les animaux à sang chaud en a très rapidement limité l'utilisation.

7.1.4 Dérivés chlorés de l'essence de térébenthine

- Toxaphène

De formule brute $C_{10}\ H_{10}\ Cl_8$, le toxaphène est obtenu par chloration du camphene.

Son action insecticide est équivalente à celle des produits précédents, mais celle-ci peut s'exercer par passage à travers la peau ce qui en fait un produit dangereux à manipuler, d'autant plus qu'il agit par accumulation.

- Strobane

On l'obtient par chloration d'un terpène, mais sa composition chimique est mal définie. Comme le toxaphène, c'est un produit à action lente agissant à la fois par contact, par ingestion et par inhalation. On l'utilise pour le traitement des insectes vivant dans les habitations; on le trouve quelquefois dans les bombes aérosols.

7.2 HERBICIDES

7.2.1 Dérivés chlorés de l'urée

- Monuron

C'est le 3 (para-chlorophényl)- 1,1' diméthylurée; désherbant total à partir de 30 kg par hectare, on peut par des artifices d'application, l'utiliser comme désherbant sélectif. Il est aussi utilisé en mélange avec du borate de sodium sous le nom de Vacate ou avec l'acide trichloroacétique sous l'appellation Urab.

- Diuron

Ce nom correspond au 3-(3,4 dichlorophényl)- 1-1'-diméthylurée. Proche du Monuron, ce composé moins soluble dans l'eau et plus stable possède de ce fait un effet remanent nettement plus élevé qui le fait utiliser dans les pays à haute pluviosité.

- Neburon

Il dérive du Diuron par remplacement d'un groupement méthyl de l'urée par un butyl : 1-n-butyl-3-(3-4-dichlorophényl)-1-méthylurée. Très peu soluble dans l'eau, il est recommandé pour des usages bien précis (légumineuses, fourragères, pépinières, fraisiers).

- Monolinuron

C'est le 1-(para chlorophényl)-1-méthoxy -3- méthyl -3- urée. Son action s'exerce par l'intermédiaire de la sève des plantes dans laquelle il est véhiculé, son action est de l'ordre de quelques mois.

- Linuron

Il correspond au Monolinuron dichloré. Absorbé par les racines et les parties aériennes des plantes, c'est un herbicide de pré et de post émergence (culture des carottes).

Dans la classe des dérivés chlorés de l'urée, on peut encore citer pour mémoire : le Buturon, le Chloroxuron, composés d'importance inégale et d'utilisation moins courante.

7.2.2 Dérivés chlorés des acides benzoïque et phénylacétique

En raison de l'importance pratique assez faible de ces dérivés, par rapport aux composés phénoxyacétiques, nous nous limiterons aux produits essentiels.

- Dicamba

Ce nom désigne l'acide-2-méthoxy-3,6-dichlorobenzoïque.

Bien qu'insuffisamment sélectif pour pouvoir être utilisé seul, dans la pratique on l'utilise en mélange avec des phénoxyacétiques.

- Phenac

C'est l'acide 2-3-6 trichlorophénoxyacétique; ses caractéristiques le rapprochent des auxines de synthèse, ce qui le rend intéressant comme herbicide, cependant sa faible sélectivité est un obstacle à une large diffusion.

7.2.3 Dérivés chlorés des phénoxyacides

En raison du nombre important de composés que représente ce groupe, nous avons retenu comme exemple ceux ayant une large diffusion.

- 2-4-D

Ou acide dichloro-2,4 phénoxyacétique, ce composé agit en perturbant le fonctionnement des assises génératrices de certaines plantes. Il est utilisé comme désherbant sélectif des céréales, de la canne à sucre, des prairies.

- M.C.P.A.

Produit de large diffusion, il correspond à l'acide méthyl-2, chloro-4, phénoxyacétique; en pratique, on utilise un produit qui est en réalité un mélange des deux isomères le 2-4 et le 2-6 M.C.P.A. Son action est plus sélective que celle du 2-4-D. Il est employé pour désherber les variétés de céréales sensibles au 2-4-D.

- 2-4-5 T

Dérivé trichloré de l'acide phénoxyacétique, ou acide trichloro-2,4,5 phénoxyacétique.

D'une faible sélectivité, il est doté par rapport aux deux produits précédents d'une efficacité supérieure envers les espèces ligneuses. On l'utilise quelquefois en combinaison avec le 2-4-D.

- M.C.P.P.

Ou acide 2 -(2-méthyl-4 chlorophénoxy)-propionique, il se caractérise parmi les dérivés propioniques par une très grande sélectivité phytotoxique; on l'utilise en mélange avec le MCPA et le 2-4-D.

- M.C.P.B.

Acide 4 -(2-méthyl-4-chlorophénoxy) butyrique.

Dernier dérivé intéressant du groupe des phénoxyacides, il est important à cause de sa grande spécificité.

Sous sa forme initiale, ce produit a un effet très faible ou inexistant sur les végétaux. Son action sélective semblerait pouvoir être attribuée au fait que seules les plantes contenant une enzyme susceptible de transformer ce corps en MCPA sont sensibles au MCPB.

7.3 PRODUITS DIVERS

- Simazine (classe des Triazines)

2-chloro-4-6-bis-(éthylamino)-5-triazine). Comme les autres triazines, elle se propage par absorption radiculaire dans les végétaux où son action sur l'oxygène entraine le blocage de la fonction de photosynthèse. Peu soluble dans l'eau, c'est un composé d'une sélectivité remarquable pour le maïs; on l'emploie également pour le désherbage des vergers et des vignobles.

- Pyrazone (classe des Uracides)

1-phényl-4-amino-5 chloro-pyridazone. C'est un herbicide absorbé par les gemmules, les racines, les feuilles et dont la sélectivité pour les betteraves est exceptionnelle.

- Dichlobenil (classe des Nitriles)

2-6-dichlorobenzonitrile. Ce corps est peu sélectif et son utilisation en tant que tel ne peut se faire qu'au moyen d'artifices culturaux : traitement de semis et de pré-émergence.

- Tordon (classe des Picolines)

Acide 4-amino-3-5-6 trichloropicolinique. Son mode d'action est comparable à celui des auxines de synthèse.

Si certaines espèces légumineuses sont très sensibles à ce produit, les céréales, au contraire, tolèrent bien des applications de pré ou post-émergence. On l'utilise en association avec le 2-4-D et le MCPA.

CHAPITRE 8

MONOGRAPHIE DES PESTICIDES ORGANOPHOSPHORÉS

La nomenclature des composés organophosphorés est confuse. Les dénominations, pour un produit répondant à une formule chimique définie, varient non seulement selon les producteurs mais également selon les pays utilisateurs.

Dans la pratique, la situation est encore plus complexe car on utilise le plus souvent le nom commercial et les fabricants peuvent donner différentes appellations pour un même produit. Fest et Schmidt |34| ont établi une liste de plus de 270 produits commerciaux, avec pour chacun le nom général et les autres noms possibles.

Toutefois, on constate en étudiant les articles traitant du comportement des organophosphorés dans l'eau et de leur dosage à l'état de traces, que l'on rencontre toujours les mêmes noms (une cinquantaine au maximum). Ceux cités le plus souvent étant les parathion, azinphos, diméthoate, malathion, déméton-méthyl, naled, phosalone, fenthion, endothion, diazinon, isochlorthion, fenitrothion, diethion, fonofos, phorate, bromophos-éthyl, etc.

Les pesticides organophosphorés sont en grande majorité des insecticides. Néanmoins, on trouve également des acaricides, nématocides, rodenticides, chimio-stérilisants (lutte contre la prolifération des insectes par stérilisation).

Ils sont utilisés depuis peu comme fongicides, herbicides et régulateurs de croissance des plantes.

8.1 INSECTICIDES ET ACARICIDES

En ce qui concerne les insecticides et acaricides, leur action se fait essentiellement par contact, mais ils sont également utilisés comme poison par les voies digestives ou respiratoires. Des produits tels que le TEPP (tétraéthylpyrophosphate) ont une action résiduelle très courte alors que d'autres comme l'azinphos ont une action résiduelle prolongée.

Le spectre d'activité du parathion est très large alors que le schradan a une activité très spécifique ...

- Dichlorvos (DDVP, Vapona)

2,2-Dichlorovinyl diméthyl phosphate.

Utilisé pour la première fois en 1955, c'est un liquide incolore, bouillant à 74 °C sous 1 mm Hg. Soluble à 10 g/l dans l'eau. Sa durée de demi-vie dans l'eau à pH 7,0 est d'environ 8 heures.

Le dichlorvos est un insecticide de contact et des voies digestives et respiratoires. Il agit rapidement sur les mouches, les moustiques, les mites, etc. Son activité résiduelle est basse et sa LD_{50} pour le rat est de 80 mg/kg.

- Naled (Dibrom)

1,2-Dibromo-2,2-dichloroéthyl diméthyl phosphate.

Obtenu par bromation du dichlorvos, le naled a été utilisé pour la première fois en 1956. Il fond à 26 °C et bout à 110 °C sous 0,5 mm Hg. Il est insoluble dans l'eau et il est complètement hydrolysé en 2 jours à la température ambiante. Sa toxicité pour les mammifères est relativement basse : LD_{50} = 430 mg/kg pour le rat.

- Chlorfenvinphos (Birlane, Supona)

2-Chloro-1-(2,4-dichlorophényl)vinyl diéthyl phosphate.

Utilisé pour la première fois en 1961, c'est un liquide ambre, bouillant à 169 °C sous 0,5 mm Hg, soluble à 145 mg/l dans l'eau et relativement stable à l'hydrolyse. Sa toxicité est particulièrement élevée pour le rat (LD_{50} : 10 à 40 mg/kg) mais un peu moins pour les autres mammifères.

- Tétrachlorvinphos (Gardona, Rabon)

2-Chloro-1-(2',4',5'-trichlorophenyl) vinyl diméthyl phosphate.

Insecticide spécifique contre les lépidoptères, diptères, coléoptères, il a été utilisé pour la première fois en 1966. C'est un solide blanc fondant à 98 °C. Sa solubilité dans l'eau est de 11 mg/l et sa durée de demi-vie de 54 jours à pH 3 et 33 jours à pH 10,5. Sa toxicité pour les mammifères est très basse (LD_{50} = 4 g/kg pour le rat).

- Parathion (Folidol, Thiophos)

Diéthyl p-nitrophényl phosphorothionate.

Le parathion a été synthétisé par Schrader en 1944. Avec son homologue méthylé (méthyl-parathion), il a été le pesticide organophosphoré le plus largement utilisé. Actuellement son emploi tend à être interdit en raison de sa grande toxicité pour les mammifères (LD_{50} = 7 mg/kg pour le rat).

Le parathion pur est un liquide jaune pâle, bouillant à 113 °C sous 0,05 mm Hg. Sa solubilité dans l'eau est de 24 mg/l, il est relativement stable en milieu neutre ou acide mais est rapidement hydrolysé en milieu alcalin. Dans l'environnement, le parathion apparaît comme étant un pesticide assez persistant, toutefois sa persistance dépend énormément des conditions physico-chimiques dans lesquelles il est placé.

Le parathion est un insecticide puissant ayant un large spectre d'action. L'un des produits du métabolisme du parathion, le paraoxon (remplacement de l'atome de soufre par un atome d'oxygène) a une activité anticholinestérasique très développée et sa toxicité pour les mammifères est telle (LD_{50} = 2,5 mg/kg pour le rat) que pratiquement il ne peut pas être employé comme insecticide. Toutefois, il semble que lors du métabolisme du parathion, la quantité d'oxon formé reste basse comparativement aux autres produits de dégradation formés.

- Chlorthion

3-Chloro-4-nitrophényl diméthyl phosphorothionate.

Commercialisé en 1952, c'est un insecticide de contact avec une faible toxicité pour les mammifères (LD_{50} = 880 mg/kg pour le rat). Pur, il se présente sous forme d'une poudre cristalline fondant à 21 °C. Sa solubilité dans l'eau est de 40 mg/l. Sa durée de demi-vie en solution aqueuse à pH compris entre 1 et 5 est de 138 jours.

- Fenitrothion (Sumithion, Folithion, Métathion)

Diméthyl 3-méthyl-4-nitrophényl phosphorothionate.

Préparé pour la première fois en Tchécoslovaquie en 1957, le fenitrothion est un liquide bouillant à 95 °C sous 0,01 mm Hg. Sa solubilité dans l'eau est de 30 mg/l, il est plus stable que le méthyl-parathion.

C'est un produit présentant une haute activité insecticide et une faible toxicité pour les mammifères.

- Bromophos (Nexion, Brofène)

4-Bromo-2,5-dichlorophényl diméthyl phosphoro thionate.

Utilisé pour la première fois en 1961, c'est un solide incolore fondant à 54 °C. Sa solubilité dans l'eau est de 40 mg/l, il est stable à des pH supérieurs à 9. Le bromophos est un insecticide et un acaricide persistant, généralement utilisé sur les fruits et les légumes, particulièrement actif contre les diptères. Sa toxicité pour les mammifères est très basse (LD_{50} = 3,7 à 6,1 g/kg pour le rat).

- Fenthion (Baytex, Lebaycid)

Diméthyl 3-méthyl-4-méthylthiophényl-phosphorothionate.

Mis au point en 1958, le fenthion pur est un liquide incolore, bouillant à 87 °C sous 0,01 mm Hg. Sa solubilité dans l'eau est de 54 mg/l.

Le fenthion est plus stable que le parathion ou le méthyl-parathion quel que soit le pH du milieu, c'est donc un insecticide hautement persistant. Il est particulièrement efficace contre les mouches et les moustiques. Sa LD_{50} est de 215 mg/kg pour le rat.

- Abate (Biothion)

O,O,O',O'-Tétraméthyl O,O'-thiodi-p-phénylène phosphorothionate.

L'abate fut utilisé pour la première fois en 1965 contre les larves de moustiques. Son activité larvicide est supérieure à celle du parathion. C'est un solide blanc, fondant à 30 °C, insoluble dans l'eau. Sa toxicité pour les mammifères est très basse (LD_{50} = 2 000 à 4 000 mg/kg pour le rat).

- Chloropyrifos (Dursban)

Diéthyl 3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothionate.

Découvert en 1965, c'est un solide blanc, fondant à 43 °C, insoluble et stable dans l'eau.

Le chloropyrifos est un insecticide modérément persistant, efficace contre les larves de mouches et de moustiques. Sa LD_{50} est de 163 mg/kg pour le rat. L'homologue méthylé du chloropyrifos (DOWCO 214) est beaucoup moins toxique pour les mammifères et plus efficace contre les moustiques adultes mais moins efficace que le chloropyrifos contre les larves.

- Diazinon (Basudin, Srolex)

Diéthyl 2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidinyl phosphorothionate.

Découvert en 1952, c'est un liquide incolore, bouillant à 89 °C sous 0,01 mm Hg. Sa solubilité est de 40 mg/l dans l'eau à 20 °C.

Relativement instable dans l'eau, le diazinon n'en est pas moins un insecticide à action résiduelle assez longue et est très efficace pour le contrôle des insectes du sol, des fruits, des légumes et du riz.

La toxicité du diazinon est assez basse. Selon le taux d'impuretés, la LD_{50} varie de 108 à 250 mg/kg pour le rat.

- Malathion (Cythion, Karbofos)

S-|1,2-Di(éthoxycarbonyl)éthyl| diméthyl phosphorothiolothionate.

Découvert en 1950, le malathion a été le premier insecticide organophosphoré à toxicité hautement sélective. C'est un liquide jaune, bouillant à 120 °C sous 0,2 mm Hg. Sa solubilité est de 145 mg/l à 20 °C et il est rapidement hydrolysé à des pH supérieurs à 7,0 ou inférieurs à 5,0.

En raison de sa faible toxicité pour les mammifères (LD_{50} = 1375 mg/kg pour le rat) et de sa grande toxicité pour les insectes, le malathion est très largement utilisé dans la lutte contre les moustiques (anophèles). Toutefois, les impuretés du produit technique peuvent augmenter sa toxicité vis-à-vis des mammifères.

La grande sélectivité du malathion a été attribuée à la présence dans sa formule de groupements ester. Ainsi de nombreux autres insecticides organophosphorés à activité sélective et ayant également un groupe ester ont été développés. C'est le cas, par exemple, du phenthoate ou de l'acéthion.

. Phenthoate

Diméthyl S-|α-éthoxycarbonyl) benzyl| phosphorothiolothionate.

LD_{50} rat = 4 700 mg/kg

. Acethion

Diéthyl S-(éthoxycarbonylméthyl) phosphorothiolothionate.

LD_{50} rat = 1 100 mg/kg

- Carbophénothion (Trithion)

S-(p-Chlorophénylthiométhyl) diéthyl phosphorothiolothionate.

Introduit en 1955, le carbophénothion est un liquide légèrement ambré, bouillant à 82 °C sous 0,01 mm Hg.

C'est un insecticide et un acaricide à action résiduelle longue, utilisé particulièrement contre les mites. Sa toxicité pour les mammifères est relativement élevée (LD_{50} rat = 32 mg/kg).

- Ethion (Nialate)

Tétraéthyl S,S'- méthylène bis (phosphorothiolothionate).

Utilisé pour la première fois en 1956, c'est un liquide jaune, bouillant à 164 °C sous 0,3 mm Hg, pratiquement insoluble dans l'eau.

L'éthion est utilisé pour la lutte contre les pucerons, teignes et mites. Sa LD_{50} pour le rat est de 208 mg/kg.

- Phosalone (Zolone)

S-(6-Chlorobenzoxazolone-3-ylméthyl) diéthyl phosphorothiolothionate.

Découvert en 1961 et commercialisé en 1964, c'est un solide cristallin incolore fondant à 47 °C. Il est rapidement hydrolysé en milieu alcalin.

La phosalone est un insecticide et un acaricide à large spectre d'activité toxique utilisé essentiellement contre les chenilles, les pucerons ou les mites. Sa LD_{50} pour le rat est de 120 mg/kg.

- Azinphos méthyl ou éthyl (Guthion ou Ethyl guthion)

Diméthyl ou Diéthyl S-(4-oxobenzotriazino-3-méthyl) phosphorothiolothionate.

L'azinphos méthyl est un solide cristallin blanc fondant à 73 °C dont la solubilité dans l'eau à 25 °C est de 29 mg/l. L'azinphos éthyl est un solide incolore se présentant sous forme d'aiguilles fondant à 53 °C.

Ce sont tous les deux des insecticides et acaricides ayant une haute toxicité pour les mammifères (LD_{50} rat : 15 et 17,5 mg/kg respectivement pour le méthyl et l'éthyl).

- TEPP (Tetron, Bladon)

Tetraéthyl pyrophosphate.

C'est le premier insecticide organophosphoré commercial (1943). Le TEPP est un liquide incolore, inodore et hygroscopique. Il bout à 124 °C sous 1 mm Hg. Soluble dans l'eau, le TEPP se décompose rapidement (on n'en retrouve pratiquement plus 48 h après son application).

Le TEPP est un insecticide et acaricide de contact particulièrement efficace pour la lutte contre les pucerons et les mites, mais sa toxicité pour les mammifères est très élevée (LD_{50} rat : 2 mg/kg) aussi n'est il pratiquement plus employé actuellement.

- Propylthiopyrophosphate (NPD)

O,O,O,O-Tétra-n-propyl dithiopyrophosphate.

Synthétisé en 1950 par Schrader, il fut utilisé pour la première fois comme insecticide en 1963. C'est un liquide ambré, bouillant à 104 °C sous 0,1 mm Hg. Pratiquement insoluble dans l'eau, le NPD est très peu sensible à l'hydrolyse. Il agit par contact ou par les voies respiratoires. Très efficace contre les pucerons et les punaises, sa toxicité pour les mammifères est basse (LD_{50} pour le rat : 900 à 1 700 mg/kg).

- Trichlorfon (Chlorophos, Dipterex)

Diméthyl 1-hydroxy-2,2,2-trichloroéthylphosphonate.

Préparé pour la première fois en 1952, le trichlorfon est une poudre cristalline blanche fondant à 83 °C et bouillant à 100 °C sous 0,1 mm Hg. Très soluble dans l'eau (15,4 g/l), il s'hydrolyse facilement en milieu alcalin.

Le trichlorfon a une haute activité insecticide, particulièrement efficace contre les diptères. Sa toxicité pour les mammifères est relativement basse (LD_{50} : 630 mg/kg pour le rat).

- Fonofos (Dyfonate)

Ethyl S-phényl éthylphosphonothiolothionate.

Introduit en 1967, le fonofos est un liquide jaune ayant l'odeur caractéristique des mercaptans, il bout à 130 °C sous 0,1 mm Hg.

Pratiquement insoluble dans l'eau (13 mg/l) il est peu sensible à l'hydrolyse. Il est donc assez persistant et utilisé à ce titre contre les insectes vivant dans les sols. Toutefois, sa toxicité pour les mammifères est assez élevée (LD_{50} rat : 16,5 mg/kg)

- Diméthoate (Rogor, Cigon)

Diméthyl S-(N-méthylcarbamoylméthyl) phosphorothiolothionate.

Contrairement aux produits précédents, le diméthoate et les quelques produits qui vont suivre ne sont pas des insecticides de contact, mais des insecticides dont l'action est indirecte et se fait par l'intermédiaire des plantes : l'insecticide est absorbé par la plante qui le "stocke" pendant un certain temps durant lequel son tissu est toxique. (Plant systemic insecticide).

Le diméthoate est une substance cristalline incolore, fondant à 92 °C. Sa solubilité dans l'eau est de 30 à 40 g/l et sa LD_{50} pour le rat de 150 à 600 mg/kg. Relativement instable, le diméthoate se décompose pour donner des produits de dégradation plus toxiques que le produit initial.

- Phosphamidon (Dimecron)

1-Chloro-1-N,N-diéthylcarbamoyl-1-propen-2-yl diméthyl phosphate.

Le phosphamidon technique est un mélange de 73 % d'isomere cis et de 27 % d'isomere trans. C'est un liquide bouillant à 150 °C sous 1 mm Hg. Soluble dans l'eau, il est particulièrement efficace contre les insectes "suceurs". Sa LD_{50} pour le rat est de 15 à 27 mg/kg.

- Dicrotophos (Bidrin)

3-(Diméthoxyphosphinyloxy)-N,N-diméthyl-cis-crotonamide.

Utilisé pour la première fois en 1963, le dicrotophos est un liquide jaune à brun,

bouillant à 90 °C sous 10^{-3} mm Hg. Il est miscible dans l'eau et sa durée de demi-vie à 37 °C est de 50 jours à pH 9,0 et 100 jours à pH 1,0.

Le dicrotophos est un insectice modérément persistant, très efficace pour la lutte contre les pucerons, les teignes, les punaises, les mites. Sa LD_{50} pour le rat est de 22 mg/kg.

- Mevinphos (Phosdrin)

Diméthyl 1-méthoxycarbonyl-1-propen-2-yl phosphate.

Introduit en 1953, c'est un liquide jaune, bouillant à 106 °C sous 1 mm Hg. Très soluble dans l'eau, le produit technique comporte 60 % de l'isomère cis et 40 % de l'isomère trans. Il est peu persistant (dégradation à 90 % en 4 jours dans les plantes). En dépit de la présence d'un groupement ester, le mevinphos est très toxique pour les mammifères (LD_{50} rat : 4 à 7 mg/kg).

- Déméton (Systox)

O,O-Diéthyl 2-éthylthioéthyl phosphorothioate.

Introduit en 1951, le produit technique est un mélange à 70 % de déméton O (isomère thiono) et 30 % de déméton S (isomère thiolo).

Le déméton O est une huile incolore, bouillant à 106 °C sous 0,4 mm Hg. Sa solubilité dans l'eau est de 60 mg/l et sa LD_{50} pour le rat de 30 mg/kg.

Le déméton S est un liquide incolore, bouillant à 100 °C sous 0,25 mm Hg, sa solubilité est de 2 g/l à 20 °C et sa LD_{50} pour le rat de 1,5 mg/kg.

Le déméton est efficace pendant 4 à 6 semaines après une application.

- Déméton-méthyl (Métasystox)

O,O-Diméthyl 2-éthylthioéthyl phosphorothioate.

Comme le déméton, le produit technique est un mélange renfermant 70 % de l'isomère thiono et 30 % de l'isomère thiolo. Il a été commercialisé en 1954.

Le déméton O méthyl est un liquide bouillant à 70 °C sous 0,2 mm Hg. Sa solubilité dans l'eau est de 330 mg/l.

Le déméton S méthyl bout à 92 °C sous 0,2 mm Hg et sa solubilité est de 3 300 mg/l

Les LD_{50} pour le rat des déméton O méthyl et déméton S méthyl sont respectivement de 180 et 40 mg/kg.

- Phorate (Thimet)

Diéthyl S-(éthylthiométhyl) phosphorothiolothionate.

Utilisé pour la première fois en 1954, c'est un liquide bouillant à 100 °C sous 0,4 mm Hg. Le phorate a une haute toxicité pour les mammifères (LD_{50} pour le rat : 2 à 4 mg/kg).

Le phorate est relativement instable, sa durée de demi-vie est de 2 heures à pH 8 et 70 °C, cependant il protège les plantes pendant relativement longtemps car son métabolite "sulfoxide" possède une grande persistance.

- Menazon (Saphizon)

S-(4,6-Diamino-1,3,5-triazin-2-ylméthyl) diméthyl phosphorothiolothionate.

Comme le diméthoate, le menazon fait partie de la famille des "Plant Systemic insecticide" et agit par l'intermédiaire des plantes. Il fut utilisé pour la première fois en 1959. Il possède une faible toxicité pour les mammifères (LD_{50} : 900 à 1 950 mg/kg pour le rat).

C'est un solide cristallin incolore avec une odeur typique de mercaptan, fondant à 160 °C, soluble à 1 g/l d'eau. Le menazon est un insecticide sélectif particulièrement efficace contre les pucerons.

- Endothion (Exothion)

Diméthyl S-(5-méthoxy-4-oxo-4H-pyran-2-yl-méthyl) phosphorothiolate.

Introduit en 1957 comme insecticide et acaricide à action indirecte, c'est une poudre cristalline blanche, fondant à 90 °C, très soluble dans l'eau (1 500 g/l).

Sa LD_{50} pour le rat est de 30 à 50 mg/kg.

- Coumaphos (Co-Ral)

3-Chloro-4-méthylcoumarin-7-yl diéthyl phosphorothionate.

Synthétisé par Schrader en 1951, le coumaphos est une poudre cristalline incolore fondant à 95 °C et insoluble dans l'eau (1,5 mg/l).

Le coumaphos est un insecticide à action indirecte pour la lutte contre les parasites des animaux domestiques, très efficace particulièrement contre les mouches et les moustiques, sa LD_{50} pour le rat est de 90 à 110 mg/kg.

- Ronnel (Fenchlorphos)

Diméthyl 2,4,5-trichlorophényl phosphorothionate.

Introduit en 1954, le ronnel a été le premier insecticide "systemic" pour les animaux. Il agit de manière indirecte et est utilisé pour l'élimination des parasites externes des animaux par traitement oral.

C'est une poudre cristalline blanche fondant à 41 °C et bouillant à 97 °C sous 0,01 mm Hg. Sa solubilité dans l'eau est de 44 mg/l et sa toxicité pour les mammifères est très faible (LD_{50} = 1 250 à 1 750 mg/kg pour le rat).

8.2 NEMATOCIDES

- Dichlofenthion (Nemacide)

2,4-Dichlorophényl diéthyl phosphorothionate.

Utilisé pour la première fois en 1956, il s'agit d'un liquide incolore, bouillant à 108 °C sous 0,01 mm Hg. Sa solubilité dans l'eau est de 245 mg/l et il est relativement stable à l'hydrolyse et à la chaleur. Il n'a pas d'action indirecte et ainsi, il n'est pas efficace contre les vers ayant pénétré à l'intérieur des plantes ou des racines.

Sa toxicité pour les mammifères est basse : LD_{50} pour le rat 270 mg/kg.

- Fensulfothion (Terracur P)

Diéthyl p-méthylsulfinylphényl phosphorothionate.

Elaboré en 1957 par Schrader et commercialisé en 1965, le fensulfothion est un liquide bouillant vers 140 °C sous 0,01 mm Hg. Sa solubilité est de 1 600 mg/l.

Le fensulfothion est efficace contre les vers et les insectes du sol avec une action résiduelle relativement longue. Il agit de deux façons, par action indirecte ("systemic") et par contact.

Sa toxicité est très élevée pour les mammifères (LD_{50} pour le rat : 4 à 10 mg/kg).

- Thionazin (Zinophos)

Diéthyl 2-pyrazinyl phosphorothionate.

Utilisé pour la première fois en 1966, c'est un liquide incolore dont la solubilité dans l'eau est de 1,14 g/l. Dans le sol, le thionazin persiste environ 4 semaines et il protège les plantes contre les vers par absorption dans les racines, ce qui lui confère une activité nématocide "systemic".

Le thionazin a une grande toxicité pour les mammifères (LD_{50} pour le rat : 12 mg/kg).

8.3 FONGICIDES

Avant 1940, les fongicides étaient uniquement des sels minéraux de cuivre ou des polysulfures métalliques. Puis sont apparus les organomercuriels et composés organiques de l'arsenic ... Les problèmes de pollution posés par les organomercuriels ont encouragé les chercheurs à trouver d'autres fongicides moins dangereux; c'est ainsi que le premier fongicide organophosphoré (le Kitazin) est apparu en 1963.

Nous citerons, à titre d'exemple, deux fongicides organophosphorés, mais actuellement, leur nombre est beaucoup plus important (Kitazin, Conen, Inezin, Cérézin, Edifenphos (ou EDDP), Phosbutyle, Dowco 199, etc.

- Kitazin P

S-Benzyl diisopropyl-phosphorothiolate.

Le kitazin (homologue éthyl) introduit en 1965 a été remplacé en 1967 par le Kitazin P pour la commercialisation.

Le kitazin est un liquide bouillant à 120 - 130 °C sous 0,1 à 0,5 mm Hg et sa LD_{50} pour la souris est de 238 mg/kg.

Le kitazin P est un liquide incolore bouillant à 126 °C sous 0,04 mm Hg, légèrement soluble dans l'eau (1 g/l à 18 °C), sa LD_{50} pour la souris est de 660 mg/kg.

Les kitazins sont stables en solution aqueuse neutre (demi-vie de 80 jours à 27 °C) mais vite décomposés par les rayons ultraviolets.

Ils inhibent plus fortement la croissance du mycélium et la formation des spores que la germination des spores. Ils sont curatifs plus que prophylactiques. L'action fongicide des kitazins semble être due à l'inhibition de la formation de chitine.

Le kitazin P a des propriétés "systemic" : il est absorbé dans les racines des plants de riz et transféré dans tout le feuillage, protégeant ainsi le riz des maladies.

- Phosbutyle

Ethyl S-phényl N-butylphosphoramidothiolothionate.

C'est un liquide bouillant à 150 °C sous 0,3 mm Hg, peu soluble dans l'eau et peu toxique pour les mammifères (LD_{50} pour le rat : 300 mg/kg).

Le phosbutyle n'est pas efficace contre la germination des spores mais très efficace contre les cellules de mycélium. Rapidement absorbé par les plantes, il possède une bonne activité curative pour beaucoup de variétés infectées par des champignons pathogènes.

8.4 HERBICIDES ET REGULATEURS DE CROISSANCE DES PLANTES

L'utilisation d'organophosphorés comme herbicides est relativement récente et l'action "herbicide" des organophosphorés n'est pas encore très bien comprise; très récemment une enzyme similaire à l'acétylcholinestérase a été découverte et partiellement isolée dans les plantes; on aurait donc tendance à expliquer l'action herbicide un peu comme l'action insecticide .... Nous citerons ici deux herbicides à titre d'exemple.

- DEF (Butifos)

S,S,S - Tributyl phosphorotrithiolate.

Utilisé pour la première fois comme défoliant en 1954, le DEF est un liquide jaune pâle, bouillant à 150 °C sous 0,3 mm Hg et insoluble dans l'eau, sa LD_{50} pour le rat est de 325 mg/kg). Il est utilisé comme défoliant pour le coton.

Inhibant la carboxyestérase, le DEF agit en synergique du malathion. Il a été également suggéré que le DEF inhibe le glutathion dépendant de la dééthylation du diazinon par une enzyme de la mouche. Le DEF a une neurotoxicité différée.

- Glyphosate

N-(Phosphonométhyl) glycine.

Commercialisé en 1971, le glyphosate est un solide qui fond en se décomposant à 230 °C et dont la solubilité dans l'eau est de 1 g/l à 25 °C. Sa LD_{50} sur le rat est de 4 320 mg/kg.

Le glyphosate est un herbicide de posémergence à large spectre d'activité efficace contre la végétation caduque ou persistante. Il a été suggéré que le glyphosate interfère sur la biosynthèse de la phénylalanine dans les plantes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

|1| ALI K.H., WHEELOCK J., Anal. Chem., 2 (1973), 261-272.

|2| ALY O.M., FAUST S.D., SUFFEIT I.M., ibid (6), chap. 7, 95-118.

|3| ASKEW J., RUZIKA J.H., WHEALS B.B., Analyst, 94, (1969), 275-283.

|4| BARGNOUX H., PEPIN D., CHABARD J.L., VEDRINE F., PETIT J., BERGER S.A., Analusis, 4, (1977), 170-177.

|5| BERTAGNA P., Bull. W.H.O., 20, (1959), 861.

|6| BIROS F.J., Pesticides identification at the residue level. Advances in chemistry, série 104, (1971), Am. Chem. Soc., Washington D.C.

|7| BIROS F.J., ibid (6), chap. 9, 132-150.

|8| BLINN R.C., J. Agr. Food. Chem., 16, (1968), 441-445.

|9| BLINN R.C., ibid (6), chap. 6, 81-94.

|10| BOUCHER F.R., LEE G.F., Environ. Sci. Technol., 6, (1972), 538-542.

|11| BOWMAN B.T. ADAMS R.S., FENTON S.W., J. Agr. Food. Chem., 18, (1970), 723.

|12| BOWMAN M.C., BEROZA M., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 48, (1965), 943.

|13| BOWMAN M.C., BEROZA M., Anal. Chem., 48, (1966), 427.

|14| BRACHET M.J., La pollution des eaux par l'agriculture et la sylviculture. Actes du séminaire organisé par le Comité des problèmes de l'eau. Rapport introductif. Vienne, 15-20 oct. 1973, Water/SEN, vol. II, (1974), 225-252.

|15| BRAUD J.P., Tethys 4, 1, (1972), 41-50.

|16| BRODY S.S., CHANEY J.E., J. Assoc. Offic. Anal. Chemists, 55, (1972), 537-539.

|17| BUNGS W.A., BAILEY G.W., Engineering Bull. of Purdue University. Proceedings of the 4th. Indus. Waste conf., mai 1966, 121 (1), 4-12.

|18| COBURN J.A., CHAU A.S.Y., Environ. Letters, 10 (3), (1975), 225-236.

|19|* COCHRANE W.P., CHAU A.S.Y., ibid (6), chap. 2, 11-25.

|20| COHEN J.M., PINKERTON C., Widespread translocation of pesticides by air transport and rain. Preprint 150th Meeting Am. Chem. Soc., Div. wat. air and wat. chem., Atlantic City, (1965), vol. 5, 20.

|21| COLAS A., COURTECUISSE S., ROYER J., SIMON R., Etude en vue de l'établissement d'un avant-projet de normes concernant le dosage des pesticides dans les eaux, IRCHA, (1975).

|22| COLAS A., La Technique de l'Eau, 290, (1971), 21-36.

|23| COPE O.B., J. Appl. Ecol., 3 (suppl.), (1966), 33.

|24| COURTECUISSE S., COLAS A., ROYER J., SIMON R., Avant-projet de normes concernant le dosage des pesticides dans les eaux, IRCHA, (1973).

|25| COURTOIS J., Nuisances et Environnement, octobre 1976, 41-43.

|26| DUKE T.W., ibid (47), 1-8.

|27| EDWARDS C.A., ibid (47), section I, 11-38.

|28| EICHELBERGER J.W., LICHTENBERG J.J., Environ. Sci. Technol., 6, (1971), 541-544.

|29| E.P.A. (U.S. Environmental Protection Agency), Methods for organic pesticides in water and waste water. National Environmental Research Center, Analytical quality control laboratory, Cincinnati, Ohio, 45268, (1971).

|30| ERB F., L'Actualité Chimique, janvier 1979, 20-26.

|31| ERCEKOVICH C.D., ibid (6), chap. 11, 162-177.

|32| ETO M., Organophosphorus pesticides : organic and biological chemistry, Ed. C.R.C. Press, Inc., 1976.

|33| FAUST S.D., Fate of organic pesticides in the aquatic environments. Advances in chemistry, série 111, (1972), Am. Chem. Soc., Washington D.C.

|34| FEST C., SCHMIDT K.J., The chemistry of organo-phosphorous pesticides. Ed. Springer-Verlag, New-York, 1973.

|35| FISHBEIN L., Chromatography of environmental hazards. Vol. III Pesticides. Ed. Elsevier Scient. Publ. Co., 1975.

|36| GETZ M.E., ibid (6), chap. 8, 119-131.

|37| GETZIN L.W., CHAPMAN R.K., J. Econ. Entomol., 52, (1959), 1160.

|38| GETZIN L.W., CHAPMAN R.K., J. Econ. Entomol., 53, (1960), 47.

|39| GOMAA H.M., FAUST S.D., ibid (33), 189-211.

|40| GRUICHARD N., BUZON J., Les détecteurs. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. Chap. VI, 155-191, Ed. Masson, 1968.

|41| HADAWAY A.B., BARLOW F., DUNCAN J., Bull. W.H.O., 28, (1963), 129.

|42| HAQUE R., KEARNEY P.C., FREED V.H., ibid (47), 39-52.

|43| HILL W.D., Mc CARTHY P.L., Journal W P C F, 39, (1967), 1259-1277.

|44| HINDIN E., BENNET P.J., Transport of organic insecticides to the aquatic environment. Advances in water pollution : 5th international conf. (San-Francisco et Hawaï, 1970).

|45| JU CHAN HUANG, Journal W P C F, 1971, 1739-1748.

|46| JUNK G.A., CHRISWELL C.D., CHANG R.C., KISSINGER L.D., RICHARD J.J., FRITZ J.J., SVEC H.J., Z. Anal. Chem., 282, (1976), 331-337.

|47| KHAN M.A.Q., Pesticides in Aquatic Environments, Ed. Plenum Press, New-York, 1977.

|48| KIRK R.E., WILSON M.C., J. Econ. Entomol., 53, (1960), 771.

|49| LEONI V., PUCCETTI G., COLOMBO R.J., D'OVIDIO A.M., J. Chromatog., 125, (1976), 399-407.

|50| LERENARD A., La pollution des eaux, chap. I, 19-83. Collection de l'ANRT, Ed. Eyrolles et Gauthier-Villars, 1966.

|51| LHOSTE J., Les insecticides de synthèse. Ed. Institut de phytopharmacie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Marseille, 1962.

|52| LHOSTE L., Les desherbants chimiques. Ed. Promo-Press, Paris, 1965.

|53| Mc NEIL E.E, OTSON R., MILES W.F., RAJABALEE F.J.M., J. Chromatog., 132, (1977), 277-286.

|54| MACKAY D., WOLKOFF A.W., Cun. Research, vol. 7, 7, (1973), 611-614.

|55| MESTRES R., LEONARD M.G., CHEVALIER M.C. Etude sur la mesure des résidus de pesticides dans les eaux naturelles. Délégation à l'Aménagement du Territoire et à l'action régionale. Ed. Faculté de Pharmacie, Montpellier, 1968.

|56| MESTRES R., Caractères généraux des pollutions collectives. Pollution par les pesticides. Congrès pollution et traitement des eaux, Montpellier, 6-17 avril 1970., 27-50.

|57| MESTRES R., Avant-projet de norme : Dosage des résidus de pesticides dans les eaux. Doc. A.F.N.O.R., C.E. Eaux-Pesticides, T 91-M-doc. 11, mars 1976.

|58| METCALF R.L., ibid (47), 127-144.

|59| MONOD J.L., RAYBAUD, VENOT C., CARRARA G., Identification et dosage des polychlorobiphényles et des métabolites du DDT chez la sardine. Etude de la station marine d'Endoume et du Laboratoire de Botanique et de Cryptogamie, Faculté de Pharmacie, Marseille, 1974.

|60| NATIONAL ENVIRONMENTAL RESEARCH CENTER, Cincinnati (Ohio). Methods for organic pesticides in water and wastewater. U.S. Government Printing Office, 1972.

|61| POIRRIER M.A., BORDELON B.R., LASFTER J.L., Environ. Sci. Technol., 12, (1972), 1033-1035.

|62| RIPLEY B.D., WILKINSON R.J., CHAU A.S.Y. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists, 57, 5, (1974), 1033-1042.

|63| ROBBE D., Influence des matières minérales en suspension sur la qualité des eaux de surface. Rapport de recherche n° 49, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, nov. 1975.

|64| ROBECK GORDON G., Purification de l'eau potable en vue d'enlever les pesticides et autres corps chimiques toxiques. La pratique américaine. 9ème Congrès Asso. Inter. des distributions d'eau, New-York, 11-14 sept. 1972.

|65| RODIER J., L'analyse de l'eau, Tome I, Ed. Dunod, Paris, 1975.

|66| ROSE F.L., Mc INTIRE D.C., Stream hydrobiol., 35, 3-4, (1970), 93-96.

|67| SUFFET I.H., FAUST S.D., ibid (33), 11-25.

|68| THOMPSON J.F., REID S.J., KANTOR E.J., Arch. Environm. Contam. Toxicol., 6, (1977), 143-157.

|69| THORNBURG W., Pesticides residues, Etudes bibliographiques,
Anal. Chem., vol. 41, 5, 1969, 140-151.
" " " 43, 5, 1971, 145-162.
" " " 45, 5, 1973, 151-167.
" " " 47, 5, 1975, 157-169.

|70| WEBER J.B., ibid (33), 55-121.

|71| WESTLAKE W.E., ibid (6), chap. 5, 73-80.

|72| WHEATLEY G.A., Am. Appl. Biol., 55, (1965), 325.

|73| WHITNEY W.K., J. Econ. Entomol., 60, (1967), 68.

|74| WIDMARK G., ibid (6), chap. 2, 1-10.

|75| WILLIAMS R., HOLDEN A.V., Mar. Poll. Bull., juillet 1973, 109-111.

|76| WINTERLIN W., WALKER G., FRANK H., J. Agr. Food Chem., 16, (1968), 808.

|77| ZWEIG G., DEVINE J.M., Residue Reviews, 26, (1969), 17-37.

*|78| COCHRANE W.P., J. Chromatog. Sci., 17, 3, (1979), 124-137.
(Au moment de mettre sous presse ce rapport de recherche, nous avons pris connaissance de cet important article (225 réf.) sur l'identification des pesticides par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie liquide à haute pression après formation de dérivés chimiques, que nous tenons à signaler aux lecteurs).

abstract

METHODS OF WATER POLLUTION CONTROL : PESTICIDES AND THEIR DETERMINATION IN SURFACE WATER.

A Bibliographic synthesis

This synthesis, based on a thorough bibliographic study, describes the cycle of evolution of the principal pesticides, organic chlorine and phosphorus compounds, in the environment : their application, transfer to water, chemical stability, natural elimination by biodegradation and adsorption by the soil, flora and fauna. The authors examine the analytical methods employed for detection and determination of these molecules.

The toxicity of these phytobiological substances is also dealt with, together with the related legislation. For instance, organic chlorine pesticides (DDT, Aldrine, etc.), because of their lengthy persistence in the environment and their bioaccumulation in foodstûffs, have been progressively prohibited and replaced by products that are more rapidly degradable, such as organic phosphorus compounds

The methodology of the control of water pollution by organic chlorine and phosphorus pesticides is then indicated. The quantitative determination of pesticides presents great difficulties on account of the very low proportions of them encoun tered (a few dozen nanogrammes per litre of water) and the simultaneous presence of these substances and their products of degradation.

Gas chromatography is the most widely used technique. Despite the advent of new detectors which have considerably increased the sensitivity of this method, it necessitates an extraction and purification phase in which very careful precautions must be taken to prevent any pollution, loss or deterioration of the pesticides in the extract. The authors describe the pre-treatment of samples, the precautions to be taken, and the methods of detection, identification and determination.

In conclusion, a monograph of the principal organic chlorine and phosphorus pesticides is given.

zusammenfassung

METHODEN ZUR KONTROLLE DER WASSERVERUNREINIGUNG

DIE PESTIZIDEN UND IHR NACHWEIS IN DEN OBERFLACHENWASSERN

Bibliographische Synthese

Diese auf einer eingehenden bibliographischen Untersuchung basierende synthetische Arbeit beschreibt die Entwicklung der wichtigsten Pestiziden, Organochlorverbindungen und Organophosphate, in der Umwelt : Einsatz, Ubergang ins Wasser, chemische Beständigkeit, natürliche Beseitigung durch natürlichen Abbau und Boden-, Pflanzen- und Tieradsorption und untersucht die zum Nachweis und zur Gehaltsbestimmung dieser Moleküle angewandten analytischen Mittel.

Die Giftigkeit der Pflanzenschutzmittel wird hier ebenso behandelt, wie die sich daraus ergebenden gesetzlichen Bestimmungen. So sind die chlororganischen Pestizide (DDT, Aldrine, usw.) aufgrund ihres langen Fortbestehens in der Umwelt und ihrer Bioakkumulation in den Ernährungsketten nach und nach verboten und durch die schneller abbauenden Produkte, wie die phosphororganischen, ersetzt worden.

Im Anschluss wird die Methodik bei der Kontrolle der Wasserverunreinigung durch chlor- und phosphororganische Produkte beschrieben. Die quantitative Analyse der Pestiziden ist sehr schwierig, da der anzutreffende Gehalt (einige Zehn Nanogramm pro Liter Wasser) sehr gering ist und diese Produkte sowie ihre Abbauprodukte gleichzeitig vorliegen.

Am meisten Anwendung findet die Chromatographie im Gaszustand. Trotz der Einführung neuer Detektoren, die ihre Empfindlichkeit deutlich erhöht haben, bedingt sie eine Extraktions- und Reinigungsstufe, die, will man jegliche Verunreinigungen, Verluste oder Veränderungen vermeiden, unter den drastischsten Vorsichtsmassregeln durchgeführt werden müssen. Beschrieben werden die Vorbehandlung der Proben, die zu ergreifenden Vorsichtsmassnahmen sowie die Mittel zum Nachweis, zur Identifizierung und quantitativen Analyse.

Schliesslich wird eine Monographie der Wichtigsten chlor- und phosphororganischen Pestiziden gegeben.

resumen

METODOS DE CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DE AGUAS
PESTICIDAS Y SU DETERMINACIÓN EN LAS AGUAS DE SUPERFICIE.
Síntesis bibliográfica

En este trabajo de síntesis, basado en un estudio bibliográfico exhaustivo, se describe el ciclo de evolución de los principales pesticidas organoclorados y organofosforados en el medio ambiente : aplicatión, transmisión en el agua, estabilidad química, eliminación natural por biodegradación y adsorción por los suelos, la flora y la fauna, y se examinan los medios analíticos utilizados para detectar y analizar las referidas moléculas.

También se aborda la toxicidad de los productos fito-sanitarios, así como la correspondiente legislación. De este modo, los pesticidas organoclorados (DDT, Aldrina, etc.), debido a su larga persistencia en el medio ambiente y su bioacumulación en las cadenas alimentarias, fueron prohibidos progresivamente y sustituidos por productos más rápidamente degradables, tales como los organofosforados.

Seguidamente se indica la metodología para el control de la contaminación de las aguas por los pesticidas organoclorados y organofosforados. La dosificación de los pesticidas presenta grandes dificultades debido a los contenidos tan bajos que se han encontrado (algunas decenas de nanogramos por litro de agua) y a la presencia simultánea de estos productos y de sus productos de degradación.

La cromatografía en fase gaseosa es la técnica más empleada. A pesar de la aparición de nuevos detectores que han aumentado considerablemente su sensibilidad, requiere una fase de extracción y purificación que ha de realizarse tomando drásticas precauciones con objeto de evitar contaminaciones, pérdidas o alteraciones de los pesticidas en el extracto. Se describe el pretratamiento de las muestras, las precauciones a tomar así como los medios de detección, identificación y determinación.

Y por último, se da una monografía de los principales pesticidas organoclorados y organofosforados.

резюме

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОД

ПЕСТИЦИДЫ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Обзорная статья

В данной обзорной работе, на основании углублённого библиографического исследования, описан цикл эволюции в окружающей среде основных пестицидов,как хлорорганических, так и фосфорогранических : условия их применения, перенос в водную фазу, их химическая устойчивость, естественное удаление биодеградацией и адсорбцией грунтами, флорой и фауной; кроме того рассмотрены аналитические средства,используемые для обнаружения и определения этих молекул.

Рассмотрен также вопрос токсичности этих фитосанитарных веществ и вытекающее законодательство.Так, например, хлорорганические пестициды /ДДТ-дихлордифенилтрихлорэтан, Альдрин и т.д./, из-за их большой стойкости в окружающей среде и бионакопления в пищевых цепочках, были постепенно запрещены и заменены веществами быстрее разлагающимися, как фосфорорганические соединения.

Затем изложена методология контроля загрязнения вод хлорорганическими и фосфорорганическими пестицидами.Количественное определение пестицидов представляет большие трудности из-за очень небольших встречаемых доз /несколько десятков нанограмм на литр воды/ и из-за одновременного наличия продуктов разложения.

Газовая хроматография -наиболее распространённый метод определения пестицидов.Несмотря на появление новых детекторов, которые значительно повысили его чувствительность, этот метод требует, при экстрагировании и последующем очищении, соблюдения драконовских мер предосторожности во избежание загрязнения, потери или разложения пестицидов в экстракте.Дано описание предварительной обработки образцов, требуемых мер предосторожности, равно как и спомобов детекции, идентификации и количественного определия.

Наконец дана монография основных хлор- и фосфорорганических пестицидов.

RAPPORTS DE RECHERCHE
DES LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSÉES

publiés par le LCPC

1 Recherche sur l'évolution des propriétés des matériaux alluvionnaires dans un bassin et mise en évidence de quelques caractéristiques générales, L. Primel (1969) — *AR 04 : Reconnaissance des tracés et sites.*

2 Application de la spectrométrie infrarouge à l'étude des argiles et ciments hydratés, A. Baron (1969(— *AR 63 : Méthodes chimiques et physico-physiques.*

3 Compacité et maniabilité des bétons hydrauliques, J. Baron et R. Lesage (1969) — *AR 31 : Bétons et liants hydrauliques.*

4 La résistance à la traction des roches, C. Tourenq et A. Denis (1970), (épuisé) — *AR 09 : Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*

5 Mesure des teneurs en eau des sols par les méthodes électriques - Etude d'une méthode capacitive, Tran Ngoc Lan, P. Chaigne et A. Philippe (1970),(épuisé)— *AR 03 : Terrassements.*

6 La gélivité des roches — Application aux granulats C. Tourenq (1970) — *AR 35 : Granulats.*

7 Corrélation entre frottement longitudinal roue bloquée et frottement transversal à dérive élevée, B. Torchet et B. Lajoinie (1970) — *AR 02 : Confort et sécurité de la circulation (en relation avec la glissance et l'uni des chaussées).*

8 La méthode des éléments finis et ses applications aux problèmes de génie civil, P. Guellec (1970), (épuisé) — *AR 09 : Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*

9 Interprétation des vibrations de surface sur les structures routières, R. Guillemin (1970) — *AR 01 : Dimensionnement des chaussées.*

10 Remblais sur sols compressibles - Synthèses des recherches effectuées dans les Laboratoires des Ponts et Chaussées, F. Bourges (1970),(épuisé)— *AR 06 : Ouvrages en terre.*

11 Calcul des écoulements en milieu poreux par la méthode des éléments finis, P. Guellec (1970), épuisé — *AR 09 : Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*

12 Chaussées en béton - Constatations 1966-1967-1968, Groupe de travail LCPC-LR (1970) — *AR 31 : Bétons et liants hydrauliques.*

13 Consolidation d'un sol sous charge variable - Théorie - Vérification en laboratoire, M. Peignaud (1971) — *AR 05 : Fondations des ouvrages.*

14 Etude de la pression interstitielle, H. Josseaume (1971), (épuisé)— *AR 06 : Ouvrages en terre.*

15 Fissuration du béton par hydratation localement différée du ciment, J. Baron (1971) — *AR 31 : Bétons et liants hydrauliques.*

16 Identification et dosage des différents sucres présents dans les plastifiants réducteurs d'eau, C. Laval et F. Durrieu (1971) — *AR 31 : Bétons et liants hydrauliques.*

17 Etude de la terre armée à l'appareil triaxial, Nguyen Thanh Long, Y. Guégan et G. Legeay (1972) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

18 Contribution à l'étude de la dilatation thermique des bétons, Mahmoudzadeh-Razimi (1972) — *AR 31 : Bétons et liants hydrauliques.*

19 Elaboration de liants goudrons époxydes pour enrobés à hautes performances mécaniques, G. Brun (1972) — *AR 33 : Liants hydrocarbonés et enrobés.*

20 Machines foreuses pour tunnels et galeries - Techniques et bases théoriques de l'abattage mécanique des roches, D. Fourmaintraux (1972) — *AR 09 : Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*

21 Influence des gradients de pression interstitielle sur les résultats de l'essai triaxial, H. Josseaume (1972) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

22 Mesure des pressions derrière et sous un mur de soutènement, J.-P. Levillain (1973) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

23 Etude sur la perméabilité des sols fins mesurée en laboratoire, S. Amar et H. Dupuy (1973) — *AR 05 : Fondations des ouvrages.*

24 Compactage des terrassements - Efficacité en profondeur de trois rouleaux vibrants, P. Chaigne, E. Leflaive, J. Oczkowski, R. Franceschina, G. Morel et A. Quibel (1973) — *AR 03 : Terrassements.*

25 Remblais sur sols mous équipés de banquettes latérales - Elaboration des abaques de calcul de stabilité, G. Pilot et M. Moreau (1973) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

26 Etude des voûtes en terre armée, C. Behnia (1973), (épuisé) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

27 Contribution à l'étude de la cohésion dans une pâte de laitier granulé, Ph. Petit (1973) — *AR 63 : Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

28 La stabilité des ouvrages souterrains - Soutènement et revêtement, M. Panet (1973) — *AR 09 : Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*

29 Calcul des contraintes dans un massif d'épaisseur limitée soumis à une charge trapézoïdale, B. Mandagaran (1973) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

30 Etude des murs en terre armée sur modèles réduits bidimensionnels, Nguyen Thanh Long, F. Schlosser, Y. Guégan et G. Legeay (1973) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

31 Etudes sur l'uni des revêtements routiers et le confort du véhicule automobile, M. Abrache (1974) — *AR 02 : Confort et sécurité de la circulation (en relation avec la glissance et l'uni des chaussées).*

32 Dispositif d'enregistrement adaptable à l'essai de classement des sols selon leur degré de gélivité, J.-C. Laporte (1974) — *AR 01 : Dimensionnement des chaussées.*

33 Compactage des terrassements - Compactage en grande épaisseur au moyen de rouleaux à cylindres vibrants lourds et d'un compacteur à pneus lourd, P. Chaigne, R. Franceschina, G. Morel, J. Oczkowski et A. Quibel (1974) — *AR 03 : Terrassements.*

34 Auscultation dynamique des superstructures par les méthodes classiques, G. Cannard, J. Carracilli, J. Prost et Y. Vénec (1974) — *AR 62 : Auscultation des ouvrages d'art.*

35 Etude du mécanisme de modification des propriétés des bétons, mortiers et coulis hydrauliques par addition de résines thermodurcissables, A.-M. Paillère (1974) — *AR 31 : Bétons et liants hydrauliques.*

36 Calcul de la stabilité des pentes en rupture non circulaire, P. Raulin, G. Rouquès et A. Toubol (1974) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

37 Etude expérimentale de la mise en place du béton frais, R. Lesage (1974) — *AR 31 : Bétons et liants hydrauliques.*

38 Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline, R. Dron (1974) — *AR 63 : Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

39 Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques, R. Sierra (1974) — *AR 63 : Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

40 Etude expérimentale de la compatibilité de résines époxydes avec le bitume - Application à la prévision de systèmes compatibles, C. Laval et B. Brûlé (1974) — *AR 63 : Méthodes physiques et physico-chimiques.*

41 Etude d'un remblai sur tourbe à Caen, J. Vautrain (1975) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

42 Etude théorique et expérimentale de la préparation d'une résine époxyde compatible avec le bitume, B. Brûlé et C. Laval (1975) — *AR 63 : Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

43 Redistribution des effets hyperstatiques des ponts en béton précontraint par fluage linéaire, M.-Y. Lau (1975), épuisé — *AR 10 : Ponts en béton précontraint.*

44 Etude des massifs continus à comportement non linéaire - Applications aux problèmes de génie civil, A. Ricard (1975) — *AR 09 : Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*

45 Evolution sur route de liants et d'enrobés bitumineux - Etude de laboratoire sur prélèvements, Doan Tu Ho, A. Grignard et P. Ugé (1975) — *AR 33 : Liants hydrocarbonés et enrobés.*

46 Etude théorique du comportement des pieux sous charge verticale - Introduction de la dilatance, R. Frank (1975) — *AR 05 : Fondations des ouvrages.*

47 Consolidation d'un sol avec drains verticaux sous charge variable, D. Chaput et G. Thomann (1975) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

48 Centrifugation de modèles réduits d'ouvrages en terre et de fondations, G. Pilot (1975) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

49 Influence des matières minérales en suspension sur la qualité des eaux de surface, D. Robbe (1975) — *AR 67 : Eau.*

50 Etude expérimentale des phénomènes différés dans les ouvrages en béton précontraint, M. Diruy (1975) — *AR 10 : Ponts en béton précontraint.*

51 Les meulières du sud de la région parisienne, J. Prévot (1975) — *AR 04 : Reconnaissance des tracés et sites.*

52 Etude hydrogéologique des formations de pente de la butte d'Amance, M. Livet (1976) — *AR 04 : Reconnaissance des tracés et sites.*

53 Etude de mortiers de résine pour revêtements superficiels routiers, A. Denis (1976) — *AR 35 : Granulats.*

54 Utilisation des textiles non-tissés pour le drainage - Application aux remblais de sols fins en cours de consolidation, M. Bourdillon (1976) — *AR 03 : Terrassements.*

55 Etude lithologique du calcaire de Saint-Ouen dans la région parisienne - Quelques conséquences d'ordre géotechnique, B. Caron (1976) — *AR 04 : Reconnaissance des tracés et sites.*

56 Dalles orthotropes, M.-Y. Lau (1976) — *AR 11 : Ponts métalliques et ponts mixtes.*

57 Méthodes de contrôle de la pollution des eaux - Utilisation des électrodes spécifiques, M. Cathelain (1976) — *AR 63 : Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

58 Influence des paramètres de formulation sur le comportement à la fatigue d'un enrobé bitumineux, S. Soliman (1976) — *AR 33 : Liants hydrocarbonés et enrobés.*

59 Interprétation de l'efficacité des compacteurs vibrants, J.-M. Machet (1976) — *AR 03 : Terrassements et AR 34 : Assises traitées.*

60 Etude des mortiers des graves traitées aux liants hydrauliques et aux liants mixtes en vue de la réduction de leur fissuration de retrait, Y. Toklu (1976) — *AR 34 : Assises traitées.*

61 Les roches granitiques et leur altération - Reconnaissance géotechnique de tracés en Bretagne, G. Chevassu (1976) — *AR 04 : Reconnaissance des tracés et sites.*

62 Revêtement en béton de liants hydrocarbonés modifiés - Etude de laboratoire, J.-P. Grimaux, A. Grignard et M. Huet (1976) — *AR 33 : Liants hydrocarbonés et enrobés.*

63 Compactage des graves-bitume au moyen de rouleaux vibrants, J.-M. Machet, G. Morel et J.-C. Valeux (1976) — *AR 33 : Liants hydrocarbonés et enrobés.*

64 La composition du béton hydraulique du laboratoire au chantier, J. Baron et R. Lesage (1976) — *AR 31 : Bétons et liants hydrauliques*

65 Relations entre les propriétés physico-chimiques et les caractéristiques mécaniques des sols compressibles — J.-F. Vidalie (1977) — *AR 03 : Terrassements.*

66 Contribution à l'étude de la tensio-activité cationique des bitumes routiers, F. Durrieu (1977) — *AR 63 : Méthodes physiques et physico-chimiques.*

67 Contribution à l'étude des propriétés de matériaux - Le traitement des sables, M. Hamzé (1977) — *AR 33 et 34 : Liants hydrocarbonés et enrobés - Assises traitées.*

68 Effets des forces de précontrainte concentrées dans les poutres caissons, Ly Kim Ty (1977) — *AR 10 : Ponts en béton précontraint.*

69 Comportement du béton hydraulique : fissurabilité et fragilité - Etude bibliographique et critique, J. Baron (1977) — *AR 31 : Bétons et liants hydrauliques.*

70 Compactage des terrassements - Efficacité en profondeur de plaques et de rouleaux vibrants et influence de l'épaisseur des couches sur la qualité du compactage, P. Chaigne, R. Franceschina, J. Oczkowski et A. Quibel (1977) — *AR 03 : Terrassements.*

71 Comportement en traction simple des enrobés hydrocarbonés, R. Linder (1977) — *AR 33 : Liants hydrocarbonés et enrobés.*

72 Détermination de la teneur en eau des granulats et du béton frais par méthode neutronique, J.-P. Baron (1977) — *AR 65 : Méthodes physiques.*

73 Stabilisation des massifs rocheux fissurés par barres d'acier scellées, J.-J. Azuar (1977) — *AR 09 : Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*

74 Application des modèles élastoplastiques de l'Université de Cambridge au calcul du comportement d'un remblai expérimental sur sols mous (Cubzac-les-Ponts), M.-T.Dang et J.-P. Magnan (1977) — *AR 06 : Ouvrages en terre.*

75 Contribution à l'étude des états structuraux des bitumes, R. Dron, M. Bestougeff et I.A. Voinovitch (1978) — *AR 63 : Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

76 Contribution de la chromatographie sur gel perméable (G.P.C.) à la caractérisation qualitative et quantitative des bitumes. Structure colloïdale, B. Brûlé (1978) — *AR 33 et 63 : Liants hydrocarbonés et enrobés - Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

77 Application de la chromatographie sur gel perméable à l'analyse des liants de peinture pour signalisation horizontale, F. Migliori (1978) — *AR 63 : Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

78 Perte de tension d'origine thermique intervenant au cours de fabrication des éléments précontraints par pré-tension traités thermiquement, M. Hassan (1978) — *AR 10 : Ponts en béton précontraint.*

79 Propriétés générales des graves traitées par des ciments spéciaux et des retardateurs de prise, J. Alexandre, A. Broccoli, C. Cimpelli, J.-L. Paute (1978) — *AR 34 : Assises traitées aux liants hydrauliques.*

80 Éboulements et chutes de pierres sur les routes. I. - Méthode de cartographie, Groupe d'études des falaises (1978) — *AR 09 : Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*

81 Éboulements et chutes de pierres sur les routes. II. - Recensement des parades, Groupe d'études des falaises (1978) — *AR 09 : Mécanique des roches et ouvrages souterrains.*

82 Diagraphies de densité et de teneur en eau. Sondes nucléaires de première génération, J. Ménard et J. Cariou (1978) — *AR 64 : Emploi des radio-isotopes.*

83 Analyse minéralogique — Application aux bétons durcis en liaison avec la pérennité des ouvrages, F.-X. Deloye (1978) — *AR 31 et 63 : Bétons et liants hydrauliques — Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

84 Application de l'holographie à l'analyse des contraintes, J.-M. Caussignac (1978) — *AR 65 : Méthodes physiques.*

85 Fatigue des ouvrages d'art métalliques soudés — Rapport introductif à un programme de recherche, P. Brevet, D. François, J-P. Gourmelon et A. Raharinaïvo (1978) — *AR 32 : Métaux.*

86 Réparation des structures en béton fissurées par injection de liants époxydiques, Y. Mouton (1979) — *AR 31 et 63 : Bétons et liants hydrauliques — Méthodes chimiques et physico-chimiques.*

87 Argiles à meulières et calcaires de Beauce en Hurepoix, Synthèse géologique, J.C. Grisoni (1979) — *AR 04 : Reconnaissance des tracés et sites.*

Les rapports de recherche disponibles peuvent être demandés au Service des Publications du LCPC.

Les rapports de recherche épuisés peuvent être fournis sous forme de micro-fiches 105 x 148 mm.

Publié par le LCPC, 58 boulevard Lefebvre - 75732 PARIS CEDEX 15,
sous le numéro 502 494 - Dépôt légal : 3e trimestre 1979.